

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica I



TESIS DOCTORAL

Estructuras moduladas en calcogenuros ternarios

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Adrián Gómez Herrero

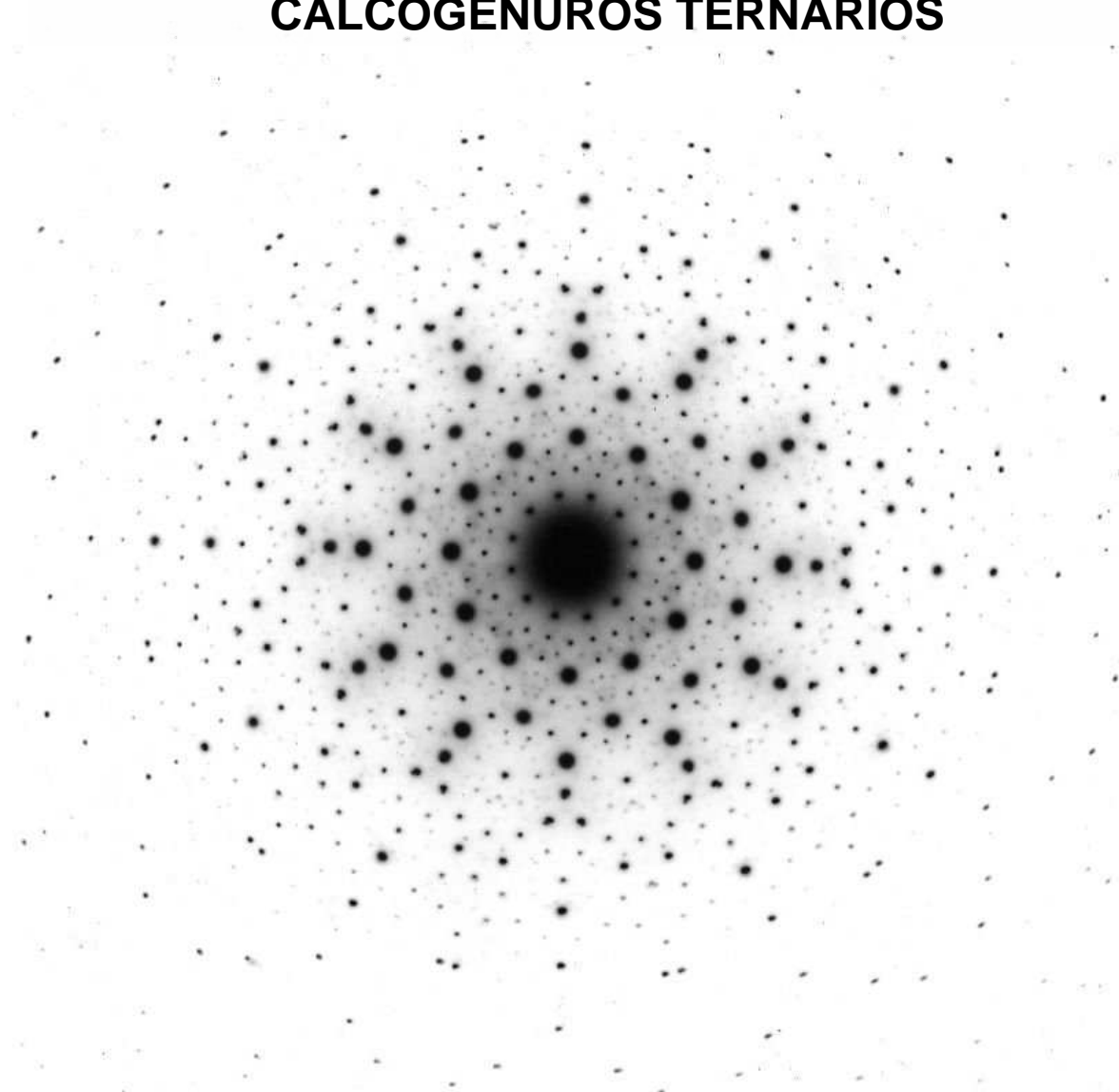
Directores

Luis Carlos Otero Díaz
Ángel Landa Cánovas

Madrid, 2013

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

ESTRUCTURAS MODULADAS EN CALCOGENUROS TERNARIOS



Tesis Doctoral

Adrián Gómez Herrero

Madrid 2012

ESTRUCTURAS MODULADAS EN CALCOGENUROS TERNARIOS

Adrián Gómez Herrero

Tesis Doctoral

**Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I**

Directores:

Luis Carlos Otero Díaz

Dpto. Química Inorgánica I, UCM

Ángel Landa Cánovas

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

Madrid, Mayo 2012

Agradecimientos

Esta Tesis se ha realizado bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Otero Díaz y del Dr. Ángel Landa Cánovas, quienes además de introducirme en el campo de la Microscopía Electrónica siempre me animaron para que este trabajo llegara a su fin, por su apoyo y amistad deseo expresarles mi agradecimiento.

La Tesis se ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Agradezco al todo el Departamento y en particular a su director, el Dr. Emilio Morán Miguélez, las facilidades prestadas durante todos estos años.

Una mención especial merece Eugenio Baldonado, del Centro de Microscopía Electrónica de la UCM, ya que ha sido quién ha llevado a cabo (siempre con conocimiento y destreza) todo el trabajo con el ultramicrotomo. Lo mismo debo decir de Pedro Robredo, que realizó cuantioso trabajo fotográfico –no siempre fácil– antes de la llegada de la era CCD. También quiero mostrar mi agradecimiento al resto de compañeros del Centro de Microscopía con los que he coincidido durante la realización de este trabajo: Julia, Alfredo, Alfonso, Juan Luis, Agustín y Marisa.

Quisiera agradecer al Dr. Julián Velázquez Cano, del CAI de rayos-X de la Facultad de Ciencias Químicas, la ayuda prestada en los experimentos de difracción de rayos-X de polvo. También he de reconocer las facilidades prestadas por la Dra. M^a José Torralvo con la línea de vacío utilizada en la preparación de las muestras.

Deseo mostrar mi gratitud a la Dra. Ann-Kristin Larsson, del “*Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University, Sweeden*”, por su acogida durante mi estancia en dicho Departamento. Vayan unas gracias muy especiales para Javi por su hospitalidad y constante ayuda durante dicha estancia. Quiero reconocer también la colaboración del Dr. S. Hansen, del “*Centre for Analysis and Synthesis, Department of Chemistry, Lund University, Sweeden*” en el trabajo sobre los cristales tubulares en el sistema Bi-Nb-S.

Gracias al Dr. A.W.S. Johnson, del “*Centre for Microscopy, Characterization and Analysis; and The School of Physics, The University of Western Australia*” y al Dr. Ray Withers, del “*Research School of Chemistry, Canberra, ANU*”, por su colaboración y por la paciente lectura del manuscrito sobre el sistema Sb-Nb-S. Mi reconocimiento también para el Dr. A.W.S. Johnson, por transmitirme parte de su conocimiento sobre CBED y Microdifracción.

Finalmente, durante todo este periodo muchos han sido los compañeros y amigos que me han animado a finalizar este trabajo y han hecho más fácil y divertido el camino: Jorge, Aurea, Noe, Esteban, David, Nebil, Julio, Pedro, Fernando.... También quiero destacar la ayuda de Rebeca, por la lectura de este ejemplar en una de sus primeras y farragosas versiones.

Quiero agradecer a todos mis amigos y a mis hermanos algo tan importante a veces como es escuchar y, sobre todo su compañía.

Por último, si a alguien debo manifestar mi más profunda gratitud y cariño es a mis Padres, a quienes dedico esta memoria.

A mis Padres

Lista de Acrónimos utilizados en esta Tesis

1-D: Una Dimensión.
2-D: Dos Dimensiones.
3-D: Tres Dimensiones.
ADF: Annular Dark Field.
AMF: Atomic Modulation Function.
APB: Antiphase Boundary.
BF: Bright Field.
CBED: Convergent Beam Electron Diffraction.
CCD: Charge Coupled Device.
CDF: Centred Dark Field.
CSP: Crystallographic Shear Plane.
CTF: Contrast Transfer Function.
CTP: Chemical Twinning Plane.
CTR: Chemical Transport Reactions
CVT: Chemical Vapour Transport.
DDP: Digital Diffraction Pattern.
DF: Dark Field.
ED: Electron Diffraction.
EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy.
EFTEM: Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy.
EPMA: Electron Probe Microanalysis.
FEG: Field Emission Gun.
FFT: Fast Fourier Transform.
FWHM: Full Width at Half Maximum.
HAADF: High Angle Annular Dark Field.
HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy.
IFFT: Inverse Fast Fourier Transform.
LRO: Long Range Order.
MBE: Molecular Beam Epitaxy
MLC: Misfit Layer Compound.
OV: Orientational Variant.
SAED: Selected Area Electron Diffraction.
SEM: Scanning Electron Microscopy.
SF: Stacking Fault.
SI: Spectrum Imaging.
SRO: Short Range Order.
STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy.
TB: Twin Boundary.
TEM: Transmission Electron Microscopy.
TMD: Transition Metal Dichalcogenide.
XEDS: X-ray Energy Dispersive Spectroscopy.
XRD: X-ray Diffraction.
XWDS: X-ray Wavelength Dispersive Spectroscopy.

Capítulo 1	Introducción	1
1.1	Estructuras moduladas: clasificación.	1
1.2	Estructuras moduladas compuestas	12
1.2.1	Cristales con Estructura Columnar Compuesta	14
1.2.2	Cristales con Estructura Laminar Compuesta	15
1.3	Interés y Antecedentes	27
1.4	Objetivos	30
Capítulo 2	Parte Experimental	32
2.1	Síntesis de las muestras	32
2.1.1	Sistema Y–Cr–S	33
2.1.2	Sistema Pb–Cr–S	34
2.1.3	Sistema Bi–Cr–S	34
2.1.4	Sistema Sb–Nb–S	34
2.1.5	Sistema Bi–Nb–S	34
2.2	Técnicas Experimentales	35
2.2.1	Difracción de Rayos X de Polvo	35
2.2.2	Difracción de Rayos X de Monocristal	36
2.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	36
2.2.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	37
	y Técnicas Asociadas	
Capítulo 3	Resultados y Discusión	44
3.1	Estructuras columnares compuestas: fase ~PbCr ₂ S ₄	44
3.2	Estructuras laminares compuestas	53
3.2.1	Sistema Y–Cr–S	53
3.2.2	Sistema Pb–Cr–S	59
3.2.3	Sistema Bi–Cr–S	63
3.2.4	Sistema Sb–Nb–S	69

3.2.5 Sistema Bi–Nb–S	99
3.3 Estructuras compuestas de morfología tubular:	112
sistema Bi–Nb–S. $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$; $n = 1, 2, 4, \dots \infty$.	
Capítulo 4 Resumen general y conclusiones	123
Capítulo 5 Referencias bibliográficas	130
Publicaciones	

INTRODUCCIÓN

1.1 ESTRUCTURAS MODULADAS

El término “Estructura Modulada”, de acuerdo con Cowley (1979) es utilizado en la descripción de un amplio rango de fenómenos implicando perturbaciones periódicas o parcialmente periódicas de una estructura cristalina básica subyacente. El orden adicional introducido por la perturbación puede desarrollarse a largo alcance (LRO) dando lugar en los diagramas de difracción a reflexiones satélite extra o manifestarse solo a nivel local (orden a corto alcance –SRO; Withers, 2008), produciendo una distribución de intensidad difractada difusa estructurada. La estructura de los cristales periódicos está caracterizada por un conjunto de posiciones atómicas en una celda unidad definida por tres vectores base y cuya simetría está dada por uno de los 230 posibles grupos espaciales. Dan lugar a patrones de difracción que pueden ser indexados con tres números enteros: h , k y l . Una estructura modulada consiste en la distorsión o perturbación de una de estas estructuras, desplazando y/o sustituyendo átomos de sus posiciones originales, de tal manera que la simetría traslacional en tres dimensiones de la estructura original es alterada. Los cristales aperiódicos se definen como un estado cristalino de la materia en el que la estructura tiene orden a largo alcance (LRO) pero carece de simetría traslacional 3D. Experimentalmente se caracterizan por diagramas de difracción que presentan reflexiones de Bragg bien definidas y que sólo pueden ser indexadas por números enteros si se utilizan 4 o más vectores base recíprocos (van Smaalen, 2004, 2007, Pérez-Mato y Elcoro, 1995; Madariaga y Zúñiga, 1995). Su estructura está caracterizada por una estructura promedio periódica (a su vez determinada por una celda unidad, un grupo espacial y un conjunto de posiciones atómicas promedio) y unas funciones denominadas “funciones de modulación atómica” (AMFs) que describen la desviación de la estructura modulada de la estructura promedio. En una estructura modulada la distorsión es en sí periódica pero su longitud de onda (Δ) puede no coincidir con ninguna traslación posible de la estructura base (\mathbf{T}). La posición ($\mathbf{R}_{\mu\mathbf{T}}$) (o el factor de ocupación ($P_{\mu\mathbf{T}}$)) de cada átomo μ se

describe mediante la desviación $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{x}_{s4})$ de su posición (o factor de ocupación, $P_\mu(\mathbf{x}_{s4})$) en la red base periódica; siendo dicho desplazamiento (u ocupación) diferente en diferentes celdas unidad. El LRO del cristal impone que dichos desplazamientos no sean aleatorios, si no que estén determinados por las AMFs (van Smaalen, 2004). Las AMFs ($\mathbf{u}_\mu(\mathbf{x}_{s4})$ y $P_\mu(\mathbf{x}_{s4})$) son funciones periódicas que pueden ser armónicas (seno/coseno), anarmónicas e incluso discontinuas (por ejemplo funciones tipo Crenel y de diente de sierra "*sawtooth*", Petricek y col., 1995). De este modo, cada átomo μ independiente de la estructura base tiene su propia función de modulación independiente. La idea original de de Wolff (1974) es que la periodicidad se puede restaurar considerando un espacio de más alta dimensión. El principal reto u objetivo de la cristalografía de las fases inconmensurables es la determinación precisa de las formas de las AMFs (van Smaalen, 2004), que son funciones con periodo 1 y fase t .

En el diagrama de difracción de una estructura modulada se pueden distinguir por tanto dos tipos de reflexiones, las reflexiones principales \mathbf{H} de la red básica, más intensas y que se pueden asignar a la estructura promedio 3D, y las reflexiones satélite que generalmente son más débiles. Las reflexiones satélite de una modulación no se pueden indexar con los mismos tres vectores reticulares de la estructura básica pues se necesitarían valores no enteros de h , k y ℓ . En el caso más sencillo y también más común, estas reflexiones se pueden caracterizar mediante un cuarto vector llamado vector de modulación (\mathbf{q}) que describe la posición de la reflexión satélite (\mathbf{G}) respecto a su reflexión principal (\mathbf{H}). El espacio recíproco de una estructura modulada (con un solo vector de modulación) queda definido por los tres vectores recíprocos de la red básica \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* y por el vector de modulación \mathbf{q} –que puede ser expresado como $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* + \gamma \mathbf{c}^*$. La formula general para cualquier vector \mathbf{G} de la red recíproca sería: $\mathbf{G} = \mathbf{H} \pm m\mathbf{q}$, siendo m un número entero, \mathbf{H} una reflexión de la red básica tridimensional y \mathbf{q} el vector de modulación. Ahora cada reflexión satélite se puede identificar como $m\mathbf{q}$ (donde $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ se llama orden de la satélite) en función de la reflexión principal. En el caso de que la estructura modulada sea en (3+2) o (3+3) dimensiones hay un segundo o incluso un tercer conjunto de reflexiones satélite que necesitan uno o dos vectores de modulación adicionales para su completa indexación.

La estructura modulada puede ser conmensurable o inconmensurable, dependiendo de si la longitud de onda de la modulación (Δ) coincide o no con un número entero de traslaciones reticulares de la celda básica respectivamente. La periodicidad de la modulación es la que provoca la aparición de reflexiones satélite nítidas en el patrón de difracción además de las

reflexiones principales procedentes de la subred promedio 3D. En general el número de reflexiones satélite que aparecen y su intensidad dependen del grado de distorsión de la estructura promedio y del tipo de AMF.

Las superestructuras 3D se tratan como estructuras cristalinas convencionales derivadas a partir de estructuras más simples. La simetría de la superestructura se describe por un grupo espacial 3D ordinario y una celda unidad cuyos vectores base son múltiplos enteros de los vectores de la celda progenitora.

En las estructuras moduladas inconmensurables $(3 + d) D$ ($d = 1, 2, \text{ ó } 3$): no es posible definir a alguno de los vectores $\mathbf{q}_j = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* + \gamma \mathbf{c}^* = \sum_i \sigma_{ji} \mathbf{a}_i$ como una combinación lineal de los vectores de la red básica, es decir, alguno de los coeficientes σ_{ji} es un número irracional.

Estructuras moduladas conmensurables: en ocasiones, puede resultar más conveniente describir una superestructura como una estructura modulada conmensurable. Para ello se emplea una aproximación $(3 + d) D$ similar a la que se usa para estructuras inconmensurables (van Smaalen, 1987). Sin embargo, en este caso los vectores \mathbf{q}_j se pueden definir como combinaciones lineales de los vectores de la red básica en la que todos los coeficientes σ_{ji} son números racionales.

Hay una cierta ambigüedad en la distinción entre estructuras moduladas conmensurables y superestructuras. Según de Wolf (1974) la distinción entre una estructura modulada conmensurable y una superestructura no está basada en la racionalidad de q sino que radicaría en si el vector de modulación \mathbf{q} es una función continua de la temperatura, composición u otra variable (estructura modulada) o no lo es (superestructura).

Cristales periódicos:

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_i^*$$

Cristales aperiódicos:

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^{3+d} h_i \mathbf{a}_i^*$$

\mathbf{G} = vector de difracción

h_i = número entero

\mathbf{a}_i^* = vector base de la red recíproca

Dentro de los cristales aperiódicos se pueden distinguir 3 tipos (Lifshitz, 2003):

1.- Estructuras moduladas inconmensurables (IC): consisten en una estructura promedio (periódica) y una distorsión periódica de la misma. La simetría de la estructura pertenece a un grupo puntual cristalográfico. Los diagramas de difracción presentan reflexiones principales y satélites.

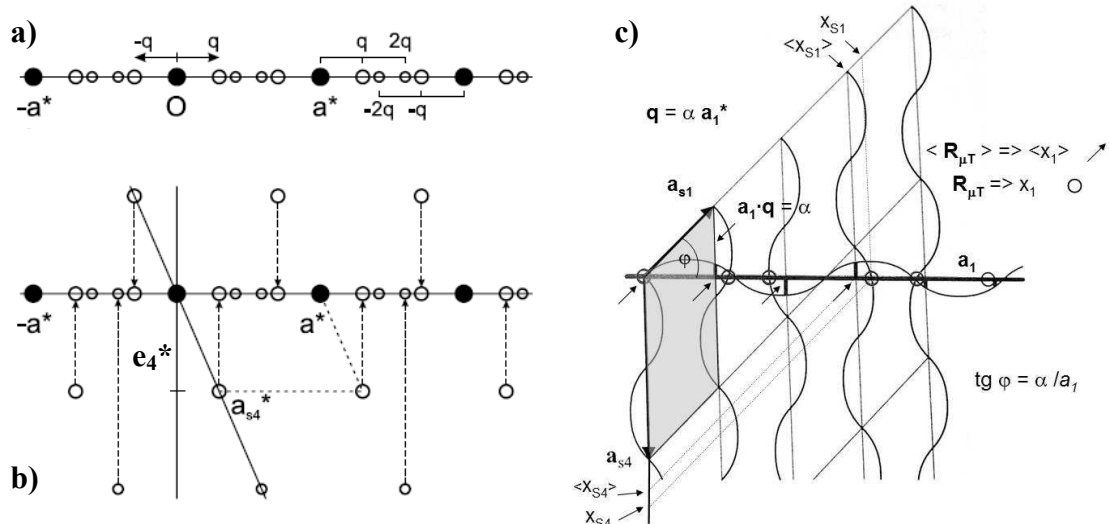
2.- Estructuras moduladas compuestas: están formadas por dos o más subredes interpenetradas que tienen diferente periodicidad en al menos una dirección del espacio. Cada subred tiene su propia estructura promedio. Como consecuencia de la interacción entre dichas subestructuras y su desajuste, se produce una modulación mútua desplazativa de modo que el periodo de una subred determina el periodo de modulación de la otra subred. La simetría de la estructura pertenece a un grupo puntual cristalográfico. Sus diagramas de difracción presentan reflexiones principales y satélites.

3.- Cuasicristales: son cristales estrictamente aperiódicos. Su diagrama de difracción presenta máximos de Bragg bien definidos sin que se pueda definir un subconjunto de reflexiones principales. Los cuasicristales son estructuras cuasiperiódicas, sin una única celda base o estructura promedio.

Para determinar la estructura atómica de estas estructuras es necesario hacerlo en términos de grupos superespaciales de 4, 5 o 6 dimensiones y considerar la estructura del cristal periódico en el espacio real como una sección en tres dimensiones de la descripción superespacial $(3+d)$ -dimensional, en la que los átomos no son puntos, sino funciones de dimensión d . Las reflexiones satélites se pueden considerar como proyecciones en el espacio 3D de reflexiones periódicas en un espacio $(3+1)D$ (véase la Fig. 1.1).

La simetría de una estructura modulada conmensurable siempre puede ser descrita por un grupo espacial 3D ordinario simplemente mediante elección de una supercelda. Sin embargo, las estructuras moduladas inconmensurables no tienen periodicidad 3D y por tanto no pueden ser descritas por un grupo espacial 3D. La descripción de su simetría mediante los llamados grupos superespaciales fue desarrollada por Janner y Janssen (1977, 1980a, 1980b) y De Wolf (1974, 1977). Los grupos superespaciales son grupos espaciales basados en $(3+d)$ traslaciones básicas. Las 3 primeras (\mathbf{a}_{s1} , \mathbf{a}_{s2} , \mathbf{a}_{s3}) se refieren a la periodicidad de la estructura base y las d adicionales (\mathbf{a}_{s4} , etc) corresponden al número de ondas de modulación presentes en el cristal. Es decir, que son traslaciones de los argumentos de las funciones de modulación $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{x}_{s4})$.

$$\begin{array}{ccc}
 \boxed{3D} & & \boxed{(3+1)D} \\
 \{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*, \mathbf{q}\} & \Rightarrow & \{\mathbf{a}'^* = \mathbf{a}^*, \mathbf{b}'^* = \mathbf{b}^*, \mathbf{c}'^* = \mathbf{c}^*, \mathbf{a}_{s4}^* = \mathbf{q} + \mathbf{e}_4^*\} \\
 \mathbf{a}_i & \Rightarrow & \mathbf{a}_{si} = \mathbf{a}_i - (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{q})\mathbf{e}_4, \mathbf{a}_{s4} = \mathbf{e}_4
 \end{array}$$



Mapping of atomic displacements from physical space into the supercell

$$a_{s1} = (a_1, -q \cdot a_1)$$

$$a_{s4} = (0, 1)$$

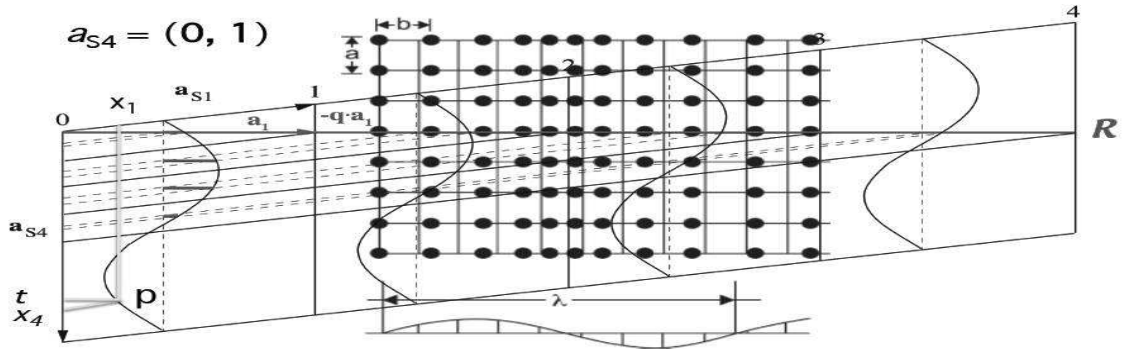


Fig. 1.1 Representación esquemática de la difracción de un cristal modulado incommensurable en 1D. **a)** Sección del diagrama de difracción con reflexiones principales y reflexiones satélites de 1^{er} y 2^o orden. **b)** Proyección a lo largo de e_4^* de la difracción en un espacio de (1+1) dimensiones en el espacio 1D. **c)** Sección monodimensional del superespacio de un cristal modulado en (1+1) dimensiones, donde los átomos están representados como una función de modulación atómica. Se ha sombreado la celda unidad en el superespacio (1+1)D. **d)** Extensión a un cristal (2+1)D (G. Chapuis).

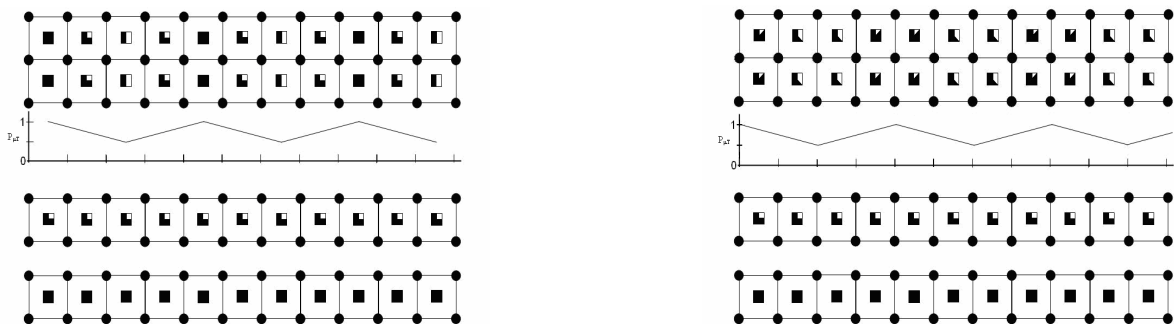


Fig. 1.2 Representación de dos estructuras moduladas commensurables distintas con la misma estructura promedio y función de modulación, pero distinto valor de fase de la AMF. La modulación es composicional, el factor de ocupación de la posición atómica situada en el centro de los cuadrados se ha representado por: ■ = 100%, □ = 0%, etc...

En las estructuras moduladas inconmensurables, el argumento de cada AMF $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{x}_{s4})$, $\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle$, asume todos los posibles valores reales en el intervalo $[0, 1]$ (modulo 1). Esto implica que cualquier desplazamiento en el valor de la fase de las AMFs da lugar a una estructura idéntica a la original y corresponde únicamente a una traslación en el espacio.

Por otra parte, en las estructuras moduladas conmensurables, el argumento de cada AMF, $\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle$, solo asume un conjunto finito de N valores en el intervalo $[0, 1]$. Esto implica que se obtienen estructuras 3D equivalentes únicamente si el desfase entre los argumentos de sus AMFs es un múltiplo de $1/N$. Un desplazamiento de fase diferente produce una estructura diferente.

Las estructuras moduladas a menudo están asociadas a procesos de transformación de los cristales, siendo muchas veces estados intermedios que se forman en procesos de exolución por segregación de dos o más fases a partir de otra, en procesos orden-desorden o durante transiciones de fase. Asimismo, proporcionan un medio estructural para acomodar la no estequiometría, el mecanismo por el cual los cristales pueden asumir composiciones y estructuras de transición entre dos extremos diferentes. Así, pequeños cambios en la composición pueden causar desplazamientos de las reflexiones satélites de una manera continua. En muchos casos una estructura que es conmensurable a una temperatura, presión o composición dadas puede devenir en inconmensurable en otras condiciones. En tales casos la periodicidad de la modulación variará de manera continua con la composición, temperatura o algún otro parámetro, como por ejemplo en el caso de la tridimita.

Las estructuras moduladas se pueden clasificar:

- a)** Atendiendo a su origen o mecanismo de formación (Buseck y Cowley, 1983, Morimoto, 1978).
- b)** Atendiendo al tipo de funciones que describen la desviación local de la estructura promedio
- a)** La organización autónoma (*self-organization*) de unidades de diferente naturaleza, ya sean éstas atómicas, magnéticas o eléctricas, en patrones ordenados se debe a la existencia de interacciones competidoras (Vedmedenko, 2007). La competencia entre diferentes energías a menudo conduce a la formación espontánea de estructuras moduladas, apareciendo fases inconmensurables para cierto rango de las energías que compiten. La auto-organización describe la evolución de sistemas en los que aparecen estructuras complejas ordenadas libre y espontáneamente, sin ninguna intervención ajena al propio sistema. En los cristales existen

interacciones de diferente naturaleza que pueden conducir a un mínimo de la energía libre para el periodo de la modulación observado (McConnell, 1991).

Los conceptos de sistemas estructural y composicionalmente flexibles (Withers y col. 1998), estructuras infinitamente adaptativas (Anderson, 1973) y no estequiometría (Wadsley, 1963) son clave en la química del estado sólido y en el ámbito de las estructuras moduladas. El comportamiento estructuralmente flexible de un sistema se pone de manifiesto en el espacio recíproco por un cambio del vector de modulación en orientación y/o módulo manteniéndose una misma red básica de reflexiones. En espacio real corresponde a diferentes patrones de ordenamiento en los que se mantiene una misma estructura base subyacente.

1.- Ordenamiento de defectos puntuales clásicos (ondas de composición), ya sean vacantes atómicas, ocupación mixta de una determinada posición atómica (defectos sustitucionales), átomos intersticiales o combinaciones de los mismos. Muchos cristales contienen diferentes cationes que ocupan posiciones estructurales equivalentes a altas temperaturas (disolución sólida). Al bajar la temperatura dicha configuración se vuelve cada vez más inestable de modo que los átomos tienden a ordenarse entre sí o a segregarse (por ejemplo descomposición espinodal, Putnis, 1992) de manera que simultáneamente se producen tensiones reticulares. Dichas tensiones contribuyen a estabilizar estructuras moduladas metaestables que son intermediarias entre los estados de alta y más baja temperatura (McConnell, 1971). Un ejemplo clásico son los feldespatos, en los que si bien a altas temperaturas la distribución Al-Si es desordenada, a bajar la temperatura dichos elementos tienden a adquirir configuraciones ordenadas con fenómenos de segregación y ordenamiento (Morimoto, 1978, Putnis, 1992).

2.- Distribución con orden a largo alcance de defectos extensos. La aplicación de operaciones cristalográficas sencillas a estructuras prototipo simples conduce a superestructuras o estructuras moduladas. Dicha operación pueden ser: traslación (faltas de apilamiento, fronteras de antifase, planos de cizalladura cristalográfica) rotación (planos de macla y otros), y reflexión (planos de macla y planos de maclado químico), etc (Hyde, 1979; Andersson y Hyde, 1974; Hyde y col., 1974). También por intercrecimiento ordenado de dos o más subestructuras (series homólogas y series polisomáticas (grupos de estructuras que están formadas por diferentes proporciones de los mismos tipos de módulos) (Thompson, 1978; Veblen, 1991). En este apartado se pueden incluir las estructuras moduladas obtenidas mediante una síntesis controlada, como pueden ser las estructuras multicapa preparadas por MBE, CVD, etc.

3.- Formación de ondas de densidad de carga (CDWs) y distorsión reticular de Peierls asociada (PLD). Ocurren en materiales de baja dimensionalidad con alta densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Son debidas a una inestabilidad de la estructura electrónica (degenerada) de la fase progenitora (metálica) de alta temperatura respecto a una estructura distorsionada relacionada de baja temperatura, de modo que se produce una pérdida de simetría, con ruptura de la degeneración y apertura de un “*gap*” en la estructura de bandas. En algunas aleaciones binarias, ciertas superestructuras de periodo largo (LPS) formadas por introducción de APBs periódicos puede estabilizarse por un mecanismo similar (Satoh, 1979).

4.- Estructuras de transición entre una fase de baja temperatura, normalmente de menor simetría, y una de alta temperatura con simetría más alta. En muchos casos son fases producidas por “congelación” de fases metaestables derivadas de otras estables a mayor presión o temperatura, como por ejemplo en una transición martensítica. Son frecuentes en *las cercanías* de una transición de fase ferroelástica, en las que el material desarrolla tensión espontáneamente. Muchas veces la modulación se produce por lo que se conoce como “congelación” de un modo blando (*soft mode*) que es un fonón cuya frecuencia de vibración cae a cero en la transición de fase, quedando la estructura modulada por ese fonón congelado. Según Janssen y Tjon (1982) al desarrollarse un *soft mode* en la estructura progenitora de alta temperatura (que tiene un grupo espacial 3D) se produce una inestabilidad en la misma, de modo que justo por debajo de una temperatura T_i el cristal está modulado sinusoidalmente, pero al disminuir más la temperatura se desarrollan armónicos más altos. Esto conduce a una estructura en la que el cristal muestra dominios en los que la modulación es aproximadamente conmensurable separados por paredes de dominio (disconmensuraciones) tales que la periodicidad global es inconmensurable. Si la temperatura disminuye aún más, el volumen de las regiones conmensurables crece hasta que a $T = T_c$ todo el cristal se hace conmensurable, formándose una superestructura de la fase de alta temperatura.

5. Las llamadas Estructuras Moduladas Compuestas o Estructuras de desajuste ("*Misfit Compounds*"), como por ejemplo ciertos compuestos de intercalación, existe competencia de interacciones huésped-huésped y anfitrión-huésped. Estos cristales están formados por dos o más subestructuras que intercrecen ordenadamente en el cristal. Como cada subsistema tiene su propia red promedio, cada subestructura estará modulada por la subestructura vecina, de modo que la magnitud de la modulación estará determinada por la del potencial de interacción entre las subestructuras y cada tipo de átomo de cada subsistema tendrá asociada una AMF de carácter desplazativo. La coexistencia de los subsistemas está restringida por requerimientos

de empaquetamiento, pudiendo ser éste laminar y columnar. Los cristales con estructuras moduladas compuestas tienen, en general, estequiometrías grotescas, sin embargo habitualmente se comportan como sólidos estequiométricos puesto que sus estructuras son ordenadas, y pese a que su composición puede cambiar ligeramente con la temperatura - debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de las láminas- en el caso ideal no presentan un rango de homogeneidad. Una excepción vendría dada por un mecanismo de acomodo de las variaciones de composición mediante una distorsión continua de una (o más) de las subestructuras, como ocurre en $\text{Zr}(\text{N}, \text{O}, \text{F})_x$ (Withers y col., 1998).

6. Según Schönleber (2009), el origen de la modulación en algunos cristales moleculares puede residir en la interacción entre el empaquetamiento cristalino (fuerzas intermoleculares) y la conformación molecular (fuerzas intramoleculares).

b) Clasificación de estructuras moduladas atendiendo al tipo de funciones que describen la desviación local de la estructura promedio para cada tipo de átomo (AMFs).

1.- Modulaciones desplazativas: por ejemplo las CDWs. Cada AMF $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu L} \rangle)$ describe el campo de desplazamientos de un tipo de átomo a lo largo de la dirección de la modulación, ya sean esos desplazamientos longitudinales (a lo largo de la dirección de modulación) transversales (perpendiculares a esa dirección) o mixtos.

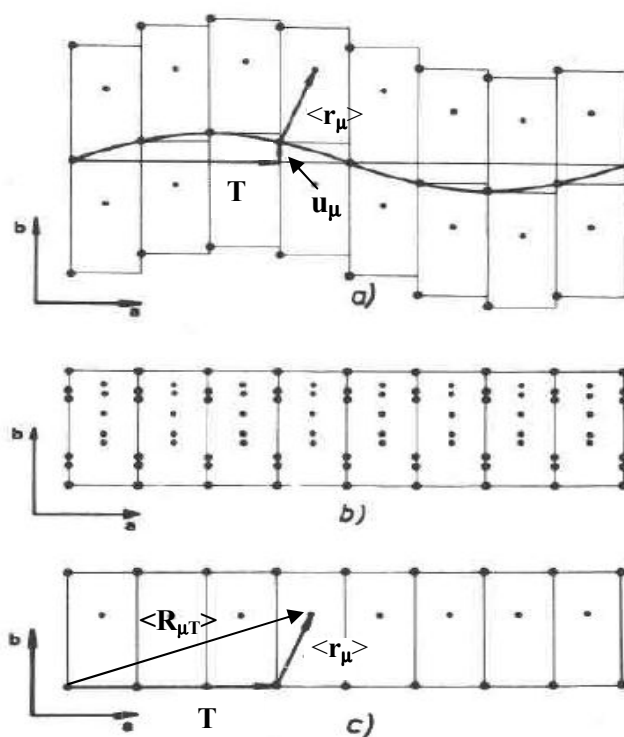


Fig. 1.3.a) Modulación en una dimensión de una estructura por una onda transversal. **b)** Estructura promedio; **c)** Estructura base sin la modulación (Bohm, 1983).

La posición de un átomo μ ($\mathbf{R}_{\mu T}$) es la suma de su posición en la estructura base y una función de modulación $\mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{x}_{s4}) = \mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle)$ con vector de modulación \mathbf{q} :

$$\mathbf{R}_{\mu T} = \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle + \mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle) = \mathbf{T} + \langle \mathbf{r}_{\mu} \rangle + \mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle)$$

Siendo $\langle \mathbf{r}_{\mu} \rangle$ la posición del átomo μ en la celda unidad de la estructura base y $\langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle = \mathbf{T} + \langle \mathbf{r}_{\mu} \rangle$ su posición en la estructura base.

2.- Modulaciones composicionales: ocurren por ordenamiento de diferentes especies (o vacantes) sobre una misma posición μ de la estructura base y la relajación estructural asociada. Son las llamadas ondas de concentración (o de población). La modulación composicional además llevará asociada una componente desplazativa de mayor o menor amplitud debido a que un cambio en el tamaño y/o la carga provocará una distorsión en la red.

Para un átomo μ , una ocupación promedio menor que 1 se define mediante una AMF correspondiente a la probabilidad de ocupación $P_{\mu T}$.

En estructuras moduladas la probabilidad de ocupación local ($P_{\mu T}$) es la suma de la probabilidad de ocupación promedio $\langle P_{\mu} \rangle$ y una función de modulación $P_{\mu}(\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle)$ con vector de modulación \mathbf{q} : $P_{\mu T} = \langle P_{\mu} \rangle + P_{\mu}(\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_{\mu T} \rangle)$

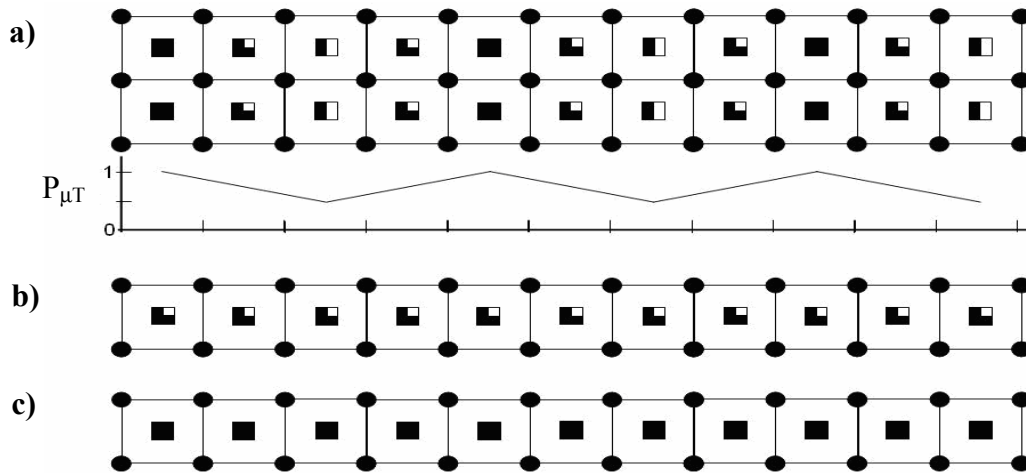


Fig. 1.4.a) Modulación de una estructura debida a una onda de composición; **b)** la estructura promedio $\langle P_{\mu} \rangle = 0.75$, **c)** la estructura base. La ocupación de una posición atómica determinada está representada por la diferente coloración blanco-negro de los cuadrados.

En general, el carácter principalmente desplazativo o composicional de la modulación puede observarse en la distribución de intensidad de las reflexiones satélites frente a las reflexiones básicas (véase Fig. 1.5). La intensidad de las últimas viene dada por la estructura promedio, que es la proyección de la estructura modulada en la celda unidad de la estructura base (Bohm, 1983).

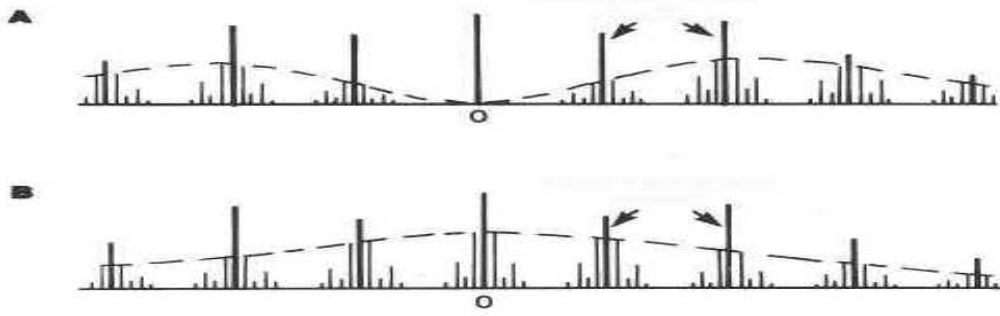


Fig. 1.5.a) Diagrama esquemático mostrando la variación de la intensidad de los máximos de difracción (líneas verticales) frente al ángulo de difracción -orden de la reflexión- (dirección horizontal). Se ha considerado difracción cinemática por un cristal delgado. La posición del haz directo se ha representado por "o". La distribución de intensidad de las reflexiones satélites varía dependiendo de si la modulación resulta de **(a)** pequeños desplazamientos atómicos (modulación desplazativa) o **(b)** ordenamiento atómico (modulación composicional). (Buseck y Cowley, 1983).

Asimismo, es posible distinguir entre una modulación desplazativa transversal y otra longitudinal (véase la Fig. 1.6) en función de si la amplitud del desplazamiento $\mathbf{e}_u(\mathbf{q})$ es perpendicular o paralela al vector de modulación \mathbf{q} respectivamente

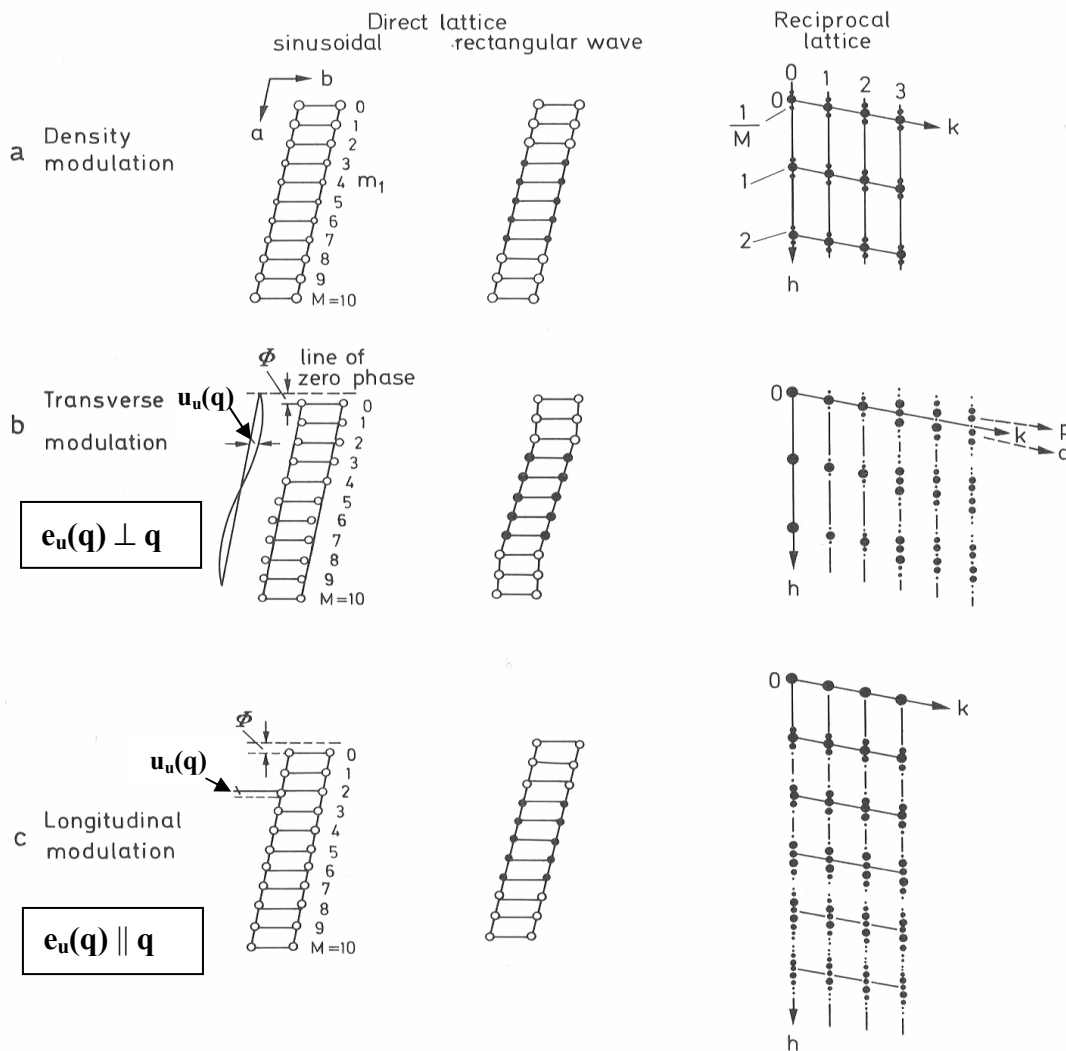


Fig. 1.6 Patrones de difracción para tres tipos de modulación. **a)** composicional (density modulation), **b)** desplazativa transversal y **c)** desplazativa longitudinal. (Korekawa, 1967)

La determinación de una estructura modulada se reduce a: 1) la determinación de la estructura cristalina promedio a partir de las reflexiones principales (Fig. 1.7), 2) la determinación del vector de modulación y el grupo superespacial, 3) la parametrización y determinación de las AMFs teniendo en cuenta que las operaciones de simetría del grupo superespacial imponen restricciones en las AMF de los átomos situados en posiciones especiales de la estructura base.

Pese a que los resultados de un refinamiento 3D convencional conducen a unos resultados esencialmente iguales a los de una aproximación mediante grupos superespaciales, la descripción de la estructura mediante grupos superespaciales lleva en muchos casos a una reducción del número de parámetros independientes empleados para describir la estructura (van Smaalen, 1987). Por otra parte, en el caso de una familia de compuestos pertenecientes a una serie homóloga, la descripción de las estructuras mediante grupos superespaciales (a partir de una única estructura promedio y grupo superespacial) permite la utilización de un modelo estructural único aplicable a toda la familia (véase por ejemplo Elcoro y col. 2001).

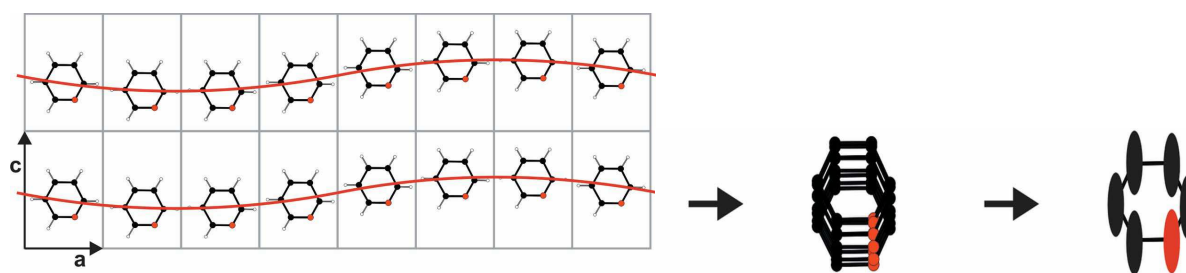


Fig. 1.7 Resolución de una estructura a partir de las reflexiones básicas (omitiendo las reflexiones satélite). Se obtiene la estructura promedio, que está caracterizada por grandes elipsoides de desplazamiento. En el caso de una modulación fuerte el refinamiento conduce a parámetros geométricos no realistas. (Wagner y Schönleber, 2009)

Para una caracterización y análisis de las estructuras moduladas por medio de sus diagramas de difracción de electrones véase Withers (1989a, 1989b). En dichos estudios se recoge el reconocimiento de los elementos de simetría, la deducción de los grupos superespaciales (3+d) D así como la utilización de las AMFs..

1.2 ESTRUCTURAS MODULADAS COMPUESTAS

En los últimos 15–20 años ha aumentado significativamente el número de materiales conocidos que presentan estructuras cristalinas descritas como estructuras modulares o estructuras compuestas (Petricek y col., 1991, Yamamoto, 1993, Coppens, 1995, Merlino, 1997, Ferraris y col., 2004). Dichos materiales tienen estructuras de baja dimensionalidad cuyos primeros ejemplos se encontraron en los minerales. En la descripción modular las

estructuras se describen o descomponen en barras, láminas o bloques que tienen estructuras arquetípicas sencillas, dichas unidades se disponen de forma que están relacionadas por uno o varios operadores. Las estructuras cristalinas compuestas están constituidas por dos o más subsistemas o subestructuras que se alternan ordenadamente en el cristal; cada subsistema posee una subred con su propia periodicidad tridimensional caracterizada por su celda unidad y grupo espacial. Cuando las subredes tienen diferentes tamaños y/o simetrías y/o orientaciones en el espacio se puede producir una falta de coincidencia o desajuste entre ellas que puede ocurrir en una, dos o tres direcciones independientes del espacio dando lugar en ciertos casos a una pérdida de la periodicidad de la estructura. De acuerdo con esto, el ajuste en una dirección dada \vec{v} entre los dos o más subsistemas que integran una estructura puede ser de tres tipos:

Ajuste conmensurable (C)

Hay una coincidencia periódica entre las subredes que forman la estructura de modo que n subceldas de un tipo 1 concuerdan con m subceldas de otro tipo 2 a lo largo de una dirección \vec{v} : $\vec{v}_1/\vec{v}_2 = m/n$ ($m, n = \text{enteros}$). La supercelda tiene un eje de coincidencia igual al menor múltiplo común de los ejes de las subestructuras.

Ajuste inconmensurable (I)

No hay una coincidencia periódica de las subredes, la relación entre los parámetros reticulares de ambas subceldas en una dirección de no coincidencia \vec{v} es un número irracional, es decir: $\vec{v}_1/\vec{v}_2 \neq m/n$ ($m, n = \text{enteros}$).

Ajuste semiconmensurable (S)

Esta denominación se reserva para aquellos casos en los que el periodo de coincidencia de las dos subredes en la dirección común \vec{v} es de varias traslaciones reticulares de las subceldas de los sistemas constituyentes (\vec{v}_1 y \vec{v}_2) pero, en realidad, la distinción de ajuste semiconmensurable es algo arbitraria, puesto que siempre es posible encontrar un periodo de “pseudocoincidencia” (coincidencia dentro del error experimental) con tal que el número de traslaciones de los subsistemas que contenga sea suficientemente alto, es decir, para números suficientemente altos no es posible distinguir en la práctica entre un ajuste semiconmensurable y otro inconmensurable. El término *vernier* (o *nonius*) se utiliza para los casos semiconmensurables en los que existe una relación $n/(n+p)$ entre los ejes de las subredes, siendo n, p números enteros y $n \gg p$ (véase Hyde y Andersson, 1989).

El diagrama de difracción de una estructura compuesta consiste en la superposición de los diagramas de difracción de las subestructuras básicas que la constituyen, además hay reflexiones satélites debidas a la modulación mutua de dichas subestructuras (Janner y Jansen, 1980; van Smaalen, 1989). La modulación en la subred A tiene la periodicidad de la subred B y viceversa. Las reflexiones $hkl0$ y $hk0m$ son reflexiones básicas de una subestructura (y al mismo tiempo satélites de la otra subestructura). Las reflexiones $hklm$ no se pueden asignar a ninguna de las subredes básicas y son el resultado de la interacción entre las mismas, por tanto son reflexiones satélite puras (de orden m de la subred A y de orden l de la subred B). Al mismo tiempo, debido a la naturaleza dinámica de la difracción de electrones, hay una contribución por difracción múltiple a todas las reflexiones satélite (Kuypers, 1992). La posición de dichas satélites se puede derivar considerando que cada haz difractado por la subred A actúa como haz primario para la difracción por la subred B y viceversa. Si los vectores de difracción principales de las subredes A y B son \mathbf{H}_A y \mathbf{H}_B respectivamente, habrá máximos de difracción para cualquier combinación lineal de los mismos: $\mathbf{G} = \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B$.

1.2.1 CRISTALES CON ESTRUCTURA COLUMNAR COMPUESTA

Están formadas por dos o más estructuras columnares paralelas con periodos de repetición diferentes a lo largo de su eje, o por una matriz o armazón tridimensional con túneles en los que se insertan otras unidades con diferente periodicidad. A continuación se describen algunos ejemplos.

Estructuras TX_{2-x} , ($= \text{T}_n\text{X}_m$) ($\text{T} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ru}$; $\text{X} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) tipo chimenea-escalera (*chimney-ladder*). Se pueden describir por una subred tipo diamante para el metal T interpenetrada con otra subred que está formada por una escalera en hélice para el elemento X (véase la Fig. 1.8.a, b)) (Nowotny, 1970, Rohrer y col., 2000).

Estructuras formadas por dos cadenas 1D paralelas y con diferente periodo, caso por ejemplo de los óxidos y sulfuros de composición M_xTX_3 , en los que $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ y $\text{T} = \text{Ti}$ o Co . Son estructuras derivadas del tipo BaNiO_3 que están formadas por columnas de composición TX_3 con el metal T en una coordinación que puede variar entre la octaédrica y la de prisma trigonal, pasando por poliedros intermedios. La otra subestructura la forman cadenas de átomos M (véase la Fig. 1.8.c, d).

Entre las estructuras armazón-cadenas se pueden mencionar por ejemplo ciertas estructuras tipo holandita M_xTO_2 (Fig. 1.8.e)) (Hyde y Andersson, 1989) o las estructuras $\text{A}_{1-p}\text{Cr}_2\text{X}_{4-p}$ (Brouwer y Jellinek, 1977) que se describen en el capítulo 3.1 (Fig. 1.8.f)).

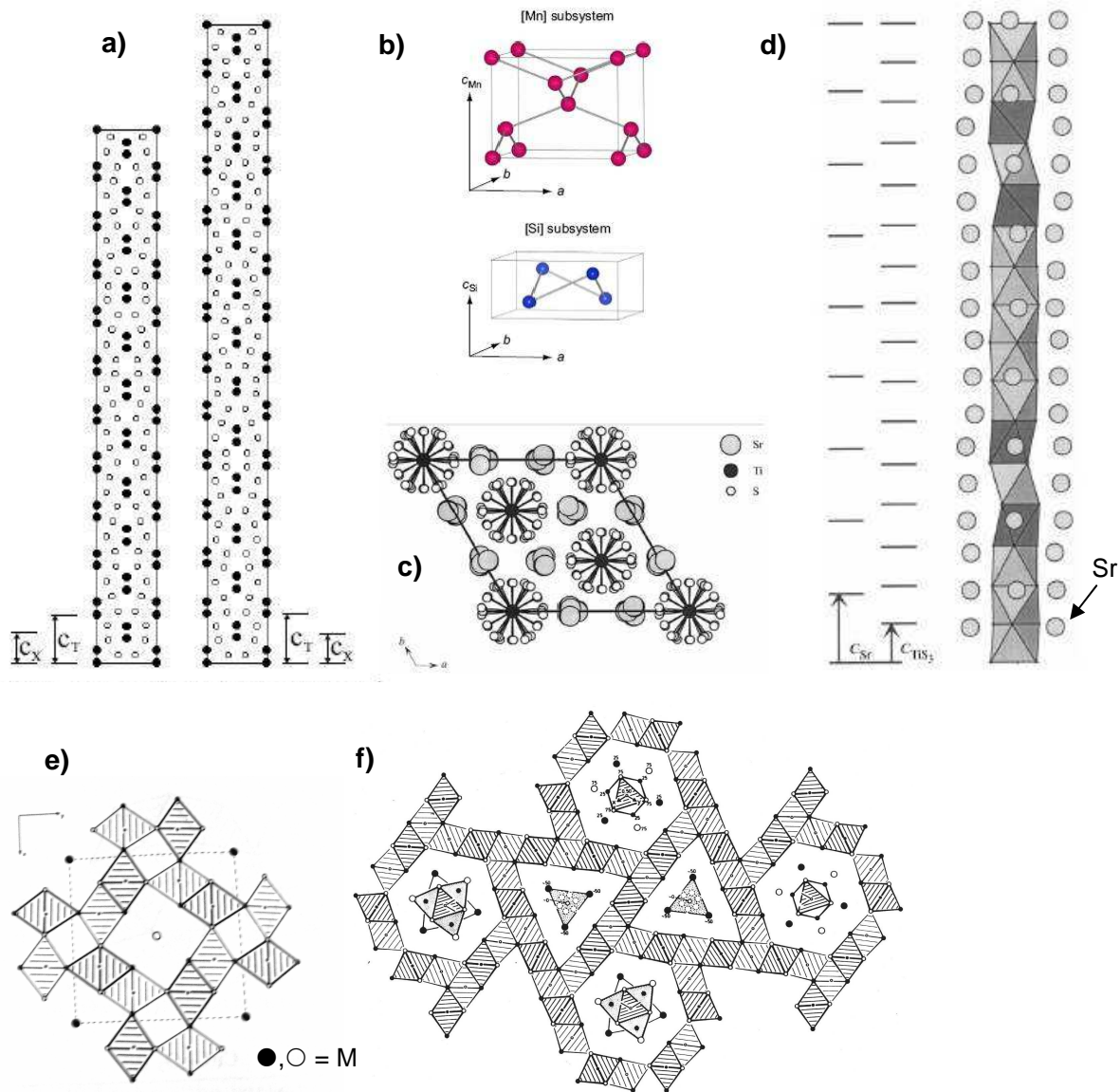


Fig. 1.8. a), b) Estructuras *chimney-ladder* $(\text{Mo}, \text{Rh})\text{Ge}_{2-x}$; **c), d)** Estructura $\text{Sr}_{9/8}\text{TiS}_3$; **e)** Estructura tipo Holandita M_xTO_2 ; **f)** Estructura del compuesto $\text{Eu}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$, ($p = 0.284$).

1.2.2 CRISTALES CON ESTRUCTURA LAMINAR COMPUESTA

La primera monografía de estructuras laminares no concordantes fue escrita por Makovicky y Hyde (1981). De acuerdo con estos autores las estructuras compuestas bidimensionales están constituidas por dos o más tipos de capas apiladas de un modo alternado y regular (periódico) a lo largo de la dirección de empaquetamiento. Así como existen tres tipos de ajuste de dos redes a lo largo de una dirección (C, I, S), hay seis posibles ajustes entre dos estructuras laminares paralelas (CC, CS, CI, SS, SI, II) ya que cada subestructura tiene dos vectores principales interlaminares que no necesariamente tienen iguales magnitudes (véase la Fig. 1.9).

La descripción modular de estas estructuras (Merlino, 1997; Ferraris y col., 2004) es útil ya sea para definir, clasificar o relacionar estructuras conocidas o para diseñar nuevas estructuras basadas en módulos más sencillos con estructura conocida: *polisomos* (estructuras que pueden ser creadas por combinación de dos o más tipos de módulos laminares que tienen diferente estequiometría y estructura); *series polisomáticas* (grupos de estructuras que están formadas por diferentes proporciones de los mismos tipos de módulos) (Thompson, 1978; Veblen, 1991). Dichas series constituyen un mecanismo para acomodar cambios de composición y son un modo alternativo de describir estructuras formadas por CSPs, CTPs o, como veremos, estructuras laminares compuestas. Si disponemos de dos módulos (A de espesor d_A y B de espesor d_B) hay dos variables: 1) el número de unidades de cada tipo (N_A y N_B) y 2) su secuencia u ordenamiento. Si por ejemplo hay N_A unidades de tamaño d_A seguidas de N_B unidades de tamaño d_B , la longitud de modulación será $\Delta = N_A \cdot d_A + N_B \cdot d_B$ y el espaciado reticular promedio será: $\langle d \rangle = \Delta / (N_A + N_B)$.

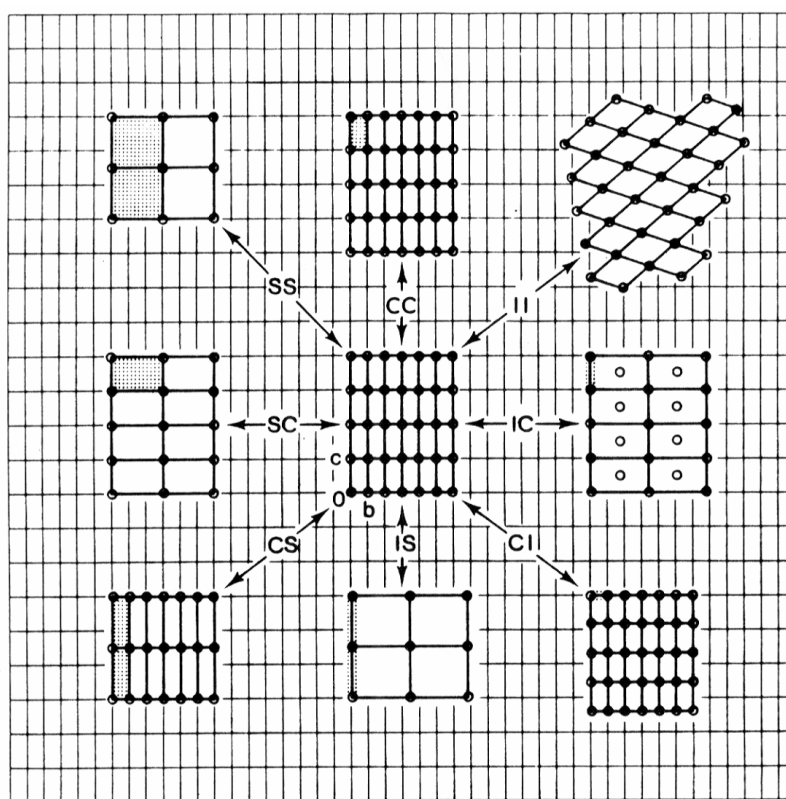


Fig. 1.9 Ejemplos simples de los posibles ajustes de dos tipos de redes planas en compuestos laminares según Mackovicky y Hyde (1981). En el centro y de fondo la red rectangular de trazo fino; en la periferia varios ejemplos de la segunda red y de los distintos ajustes interlaminares.

El rango de compuestos con este tipo de estructuras incluye minerales y análogos sintéticos. En particular, destacan los compuestos de intercalación del grafito (Dresselhaus y Dresselhaus, 1981), y de los dicalcogenuros de metales de transición (Friend y Yoffe, 1987),

sulfosales complejas como la cilindrita, franckeita, cannizarita, silicatos del grupo de las serpentinas $A_{2-3}(Si_2O_5)(OH)_4$, oxifluoruros de lantánidos con estructura base tipo fluorita y exceso de aniones (Schmid, 1998)..., etc.

Dentro de los materiales sintéticos con estructura compuesta bidimensional cabe destacar la familia de los óxidos y calcogenuros ternarios con estructura laminar no concordante, (Makovicky y Hyde, 1981; Meerschaut, 1992, Rouxel y col., 1995; Wiegers, 1996). En la monografía (Meerschaut, 1992) se compilan 8 capítulos de autores diferentes y ~ 500 páginas dedicadas a compuestos con estructura modulada laminar compuesta, incluyendo minerales, sulfuros, superconductores de alta T_c , así como métodos físicos de estudio y propiedades relacionadas con la estructura modulada. En ella se citan más de setenta miembros de esta familia de compuestos (Tabla 1.1). De todos ellos, los calcogenuros presentan mayor riqueza estructural ya que puede variar tanto el espesor como el número de capas de cada tipo de láminas. La serie homóloga que tiene mayor número de representantes responde a la fórmula general $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_n$, donde A = Lantánido, Sn, Pb, Sb, Bi; B = Ti, V, Cr, Nb, Ta; X = S, Se; $n = 1, 2, 3, \dots$; $0.08 < \delta < 0.30$; para $n = 1 \Rightarrow \varepsilon = 0$; para $n > 1 \Rightarrow \varepsilon$ no necesariamente cero, véase la Tabla 1.1

El primer miembro estudiado y prototipo de esta familia es la fase $La_{1.20}CrS_{3.20}$, que presenta una estructura modulada semiconmensurable en una dirección (Kato, y col. 1977); Kato (1990); Otero–Díaz y col. (1985).

Estructura de las láminas

La caracterización de los calcogenuros mencionados anteriormente $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_n$ ha revelado que, hasta el momento, todos poseen estructuras cristalinas moduladas no concordantes constituidas por alternancia periódica de dos tipos de láminas, unas con composición AX y una subred de simetría pseudotetragonal –denominada Q – y las otras con composición BX_2 y una subred de simetría pseudoortohexagonal –denominada H – de tal modo que hay n láminas H entre cada dos láminas Q .

En la mayoría de los trabajos publicados, el sistema de ejes principales se elige de modo que los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} estén contenidos en el plano laminar y \mathbf{c} coincida con la dirección de apilamiento de las láminas; sin embargo, hay discrepancias acerca de si es \mathbf{a} o \mathbf{b} el eje que se hace coincidir con la dirección de no coincidencia de las láminas, nosotros hemos hecho coincidir al vector \mathbf{a} con esa dirección.

Láminas con composición AS

La estructura de estas láminas puede considerarse como una capa de dos átomos de espesor a lo largo de una dirección $\langle 100 \rangle$ de una estructura tipo **NaCl** deformada, véanse las Figs. 1.10.a)–d). Los poliedros de coordinación tanto del átomo metálico *A* como del azufre, son pirámides de base cuadrada distorsionadas; cuando *A* es un lantánido todas las distancias metal–azufre del poliedro son similares, pero cuando *A* es Sn, Pb o Bi, la distancia metal–azufre apical es ligeramente mayor que la basal. En estos casos, se parece más a una lámina sencilla de una estructura tipo **SnS** o **TII** (Makovicky, 1997).

La subestructura de las láminas *AS* tendría simetría tetragonal si su estructura derivase del tipo NaCl ideal, sin embargo siempre se han observado distorsiones que reducen la simetría a pseudotetragonal (ortorrómbica, monoclinica o triclínica), siendo en el caso de una lámina aislada *Cmma*.

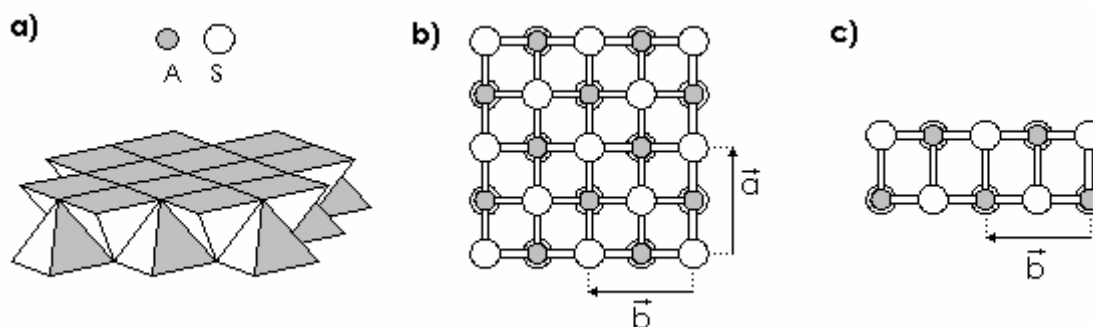


FIG. 1.10 Estructura ideal de las láminas *Q* (*AS*) con coordinación de pirámide de base cuadrada [*AS*₅]. **a)** Perspectiva, **b)** proyección [001], **c)** proyección $\langle 100 \rangle$.

Láminas con composición BS₂

En este caso hay que distinguir entre dos estructuras para cada una de las láminas *H* según el átomo metálico *B* (Rao y Pisharody, 1976):

- Para *B* = Nb, Ta son “sandwiches” *S–B–S* semejantes a los de una estructura tipo 2H–MoS₂, que consiste en prismas trigonales [*BS*₆] que comparten las aristas no basales; véanse las Figs. 1.11 (a)–(d).
- Para *B* = Ti, V, Cr las láminas consisten en “sandwiches” *S–B–S* similares a los del CdCl₂ o CdI₂ o lo que es equivalente, capas de tres átomos de espesor a lo largo de una dirección $\langle 111 \rangle$ de una estructura tipo NaCl algo deformada, es decir, octaedros [*BS*₆] compartiendo todas las aristas tal y como aparece en las Figs. 1.12 (a)–(d).

$(AS)_{1+\delta}(BS_2)$

B ↓		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sn	Pb	Sb	Bi
$A \rightarrow$	Tl	0.19	0.18	✓	✓												0.20	0.18	0.15	✓
	V	0.19	0.19	✓	✓	0.23		✓									✓	0.12		0.16
	Cr	0.200	0.203	0.220	0.231	0.25		0.27				0.28	0.3							0.11
	Nb	0.14	0.16		0.18	0.19		0.21	0.21	0.22	0.23	0.23	0.23		0.23		0.17	0.14	0.19	0.17
	Ta	0.13	0.15	0.16	0.17	0.19		0.20	0.20	0.21	0.23		0.23				0.15	0.13	0.16	0.11

$(AS)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}S_2)_2$

B ↓		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sn	Pb	Sb	Bi
$A \rightarrow$	Tl		0.19														0.20	0.18	0.15	0.14
	V																			
	Cr																			
	Nb	0.14	0.16		0.17	0.18		0.21				0.21	0.24				0.17	0.14	0.19	0.17
	Ta		0.14															✓		0.08

TABLA 1.1 Valores de δ para las fases $(AS)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}S_2)_n$ con $n = 1, 2$. Se han marcado con ✓ las fases sintetizadas de composición y estructura desconocidas. Para $n = 3$ únicamente se han descrito 3 compuestos: $(SnS)_{1.16}(NbS_2)_3$, $(PbS)_{1.14}(NbS_2)_3$, y $:(Gd,Sn)S_{1+\delta}(NbS_2)_3$. Se han destacado en amarillo alguno de los compuestos descritos en este trabajo.

La simetría de la subestructura asociada a una lámina BS_2 que no estuviera deformada sería hexagonal $P31m$ para Ti, V y Cr y $P6_3mmc$ para Nb y Ta. En cambio, para la celda pseudo-ortohexagonal, la simetría es ortorrómbica $Cm2m$ en el caso de Nb y Ta y monoclinica $C2_x/m_x$ en el caso de Ti, V, Cr. Sin embargo, con frecuencia se encuentran también subredes de menor simetría (monoclinica y triclinica).

El modo de red y grupo espacial de la subred asociada a cada tipo de lámina no es sólo función del grupo espacial que tendría cada lámina aislada, sino que también depende de la secuencia de apilamiento de éstas, de si dicho apilamiento es normal u oblicuo y de la distorsión de las láminas originada por su mutua interacción.

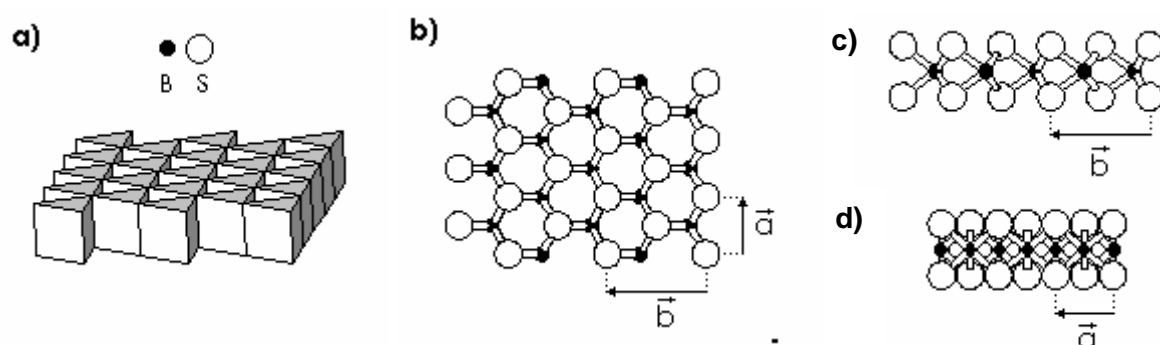


Fig. 1.11 Estructura de las láminas $H(BS_2)$ con coordinación prismática $[BS_6]$. **a)** Perspectiva, **b)** proyección $[001]$, **c)** proyección $[100]$, **d)** proyección $[010]$.

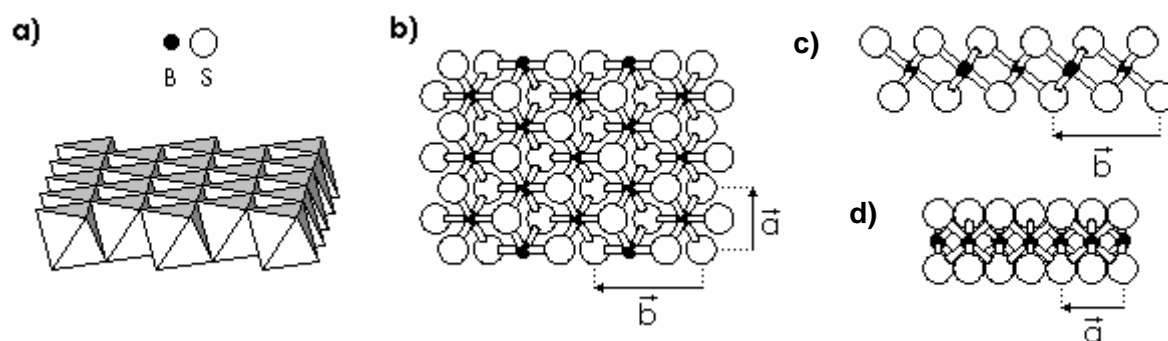


Fig. 1.12 Estructura de las láminas $H(BS_2)$ con coordinación octaédrica $[BS_6]$. **a)** Perspectiva, **b)** proyección $[001]$, **c)** proyección $[100]$, **d)** proyección $[010]$.

Distorsión de las láminas

Como consecuencia de la interacción que existe entre las láminas, éstas siempre presentan una distorsión de la estructura ideal anteriormente descrita. Los átomos de una lámina tienden a ocupar los huecos existentes en la lámina adyacente y, como sus radios son raramente próximos a los del hueco que van a ocupar, se desplazan de las posiciones ideales en la dirección de no coincidencia a apareciendo fuerzas de expansión-compresión que producen una ondulación de las láminas. El resultado es una modulación desplazativa mutua

de las dos subestructuras de modo que cada subsistema tiende a modularse con la periodicidad del otro en un intento de ajustar a lo largo de una dirección adoptando un eje **b** común. Los parámetros de distorsión se pueden definir como:

- $\delta_Q = \frac{|a_Q - b_Q|}{b_Q} 100$ distorsión de la configuración tetragonal de las láminas *Q*.
- $\delta_H = \frac{|\sqrt{3} a_H - b_H|}{b_H} 100$ distorsión de la configuración hexagonal de las láminas *H*.

Apilamiento de las láminas

Las láminas *Q* y *H* se apilan periódicamente a lo largo de la dirección **c**. El caso más sencillo es una secuencia ...*QH*... que da lugar al compuesto de composición $(AX)_{1+\delta}BX_2$ ($\sim ABX_3$). El apilamiento puede ser más complicado, pudiendo haber varias capas *H* entre cada dos capas *Q*. Así, la secuencia ...*QHH*... da lugar a un compuesto de composición $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_2$ ($\sim AB_2X_5$); también se ha observado con mucha menos frecuencia un apilamiento del tipo ...*QHHH*... en compuestos $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_3$ ($\sim AB_3X_7$). La separación entre cada dos capas *H* consecutivas (*gap* de Van der Waals) presenta huecos que son el lugar mas propicio para que se alojen diferentes átomos o moléculas. Por ultimo, es interesante destacar que puede haber desorden en la secuencia de apilamiento de las capas *Q* y *H*, (Gómez-Herrero y col., 2000; Landa-Cánovas y col., 2001) dicho desorden también puede interpretarse como intercrecimiento de diferentes fases. Debido a la estructura laminar de estas fases, cabría esperar que el desorden de apilamiento fuese común, sin embargo, ha sido descrito en muy pocas ocasiones.

Así pues, las estructuras de los calcogenuros difieren en el espesor y número de capas de cada tipo de láminas. Si utilizamos la siguiente nomenclatura: *Q* (dos átomos de espesor), *Q'* (3 átomos de espesor), *H* (3 átomos de espesor), *H'* (5 átomos de espesor) algunos de los tipos de estructuras laminares de no concordancia observados en los calcogenuros de metales de transición son:

1. *QH*; *QHH*; *QHHH*, etc.: Familia de fórmula general $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_n$. Tipo cilindrita para $n = 1$. A este tipo pertenece la mayoría de las fases descritas para los calcogenuros y, en particular, las descritas en esta memoria.
2. *QQH*: Tipo frackeita $[(AX)_2]_qBX_2$.
3. *Q'H*: $[(AX)_{1.5}]_qBX_2$.
4. *QH'QH'*: Tipo cannizzarita $(AX)_qB_2X_3$.

Muchos de los óxidos con estructura laminar no concordante estudiados hasta la fecha tienen una capa Q'' de $(m+2)$ átomos de espesor con estructura tipo **NaCl** (*sandwich* $AO-(MO)_m-AO$) y una capa H de 3 átomos de espesor con estructura tipo **CdCl₂**. La secuencia de apilamiento es en este caso: $Q''HQ''H$ y la composición: $[(MO)_m(AO)_2]_qBO_2$ (véase por ejemplo Masset y col., 2000, Yamauchi y col., 2006)

En lo referente al apilamiento de las láminas debe tenerse también en cuenta su posición y orientación relativa (Kuypers y col., 1990).

Posición relativa de las láminas: secuencia de apilamiento

○ *Entre láminas Q y H*

El apilamiento tiene lugar de modo que los átomos A de las láminas Q yacen en los huecos que existen entre los átomos de azufre de las láminas H .

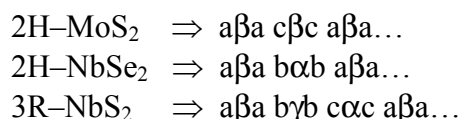
Las láminas Q (o H) depositadas a ambos lados de una lámina H (o Q) pueden ocupar con igual probabilidad dos posiciones equivalentes: sin desplazamientos relativos o desplazadas por un vector $\mathbf{b}/2$ entre sí. En el caso de un apilamiento sin desplazamientos relativos, el modo de red resultante es C mientras que un desplazamiento sistemático $\mathbf{b}/2$ entre láminas sucesivas del mismo tipo da lugar a una subred F , así, se han observado las cuatro combinaciones posibles de modos de red para las subredes Q y H : CC , CF , FC y FF .

Son muy comunes las faltas de apilamiento con un vector de desplazamiento $\mathbf{b}/2$ independientemente de la subestructura de referencia.

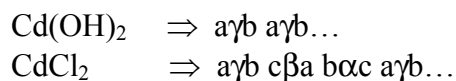
○ *Entre láminas H*

En los compuestos " AB_2X_5 " y " AB_3X_7 " el apilamiento es bastante más complejo que en los " ABX_3 " ya que debemos tener también en cuenta la posición relativa de las láminas H adyacentes. Las secuencias de apilamiento más sencillas que se encuentran en los calcogenuros de metales de transición BX_2 son las siguientes:

- Para las láminas H con coordinación prismática trigonal (véase la Fig. 1.13):



- Para las láminas H con coordinación octaédrica (véase la Fig. 1.14):



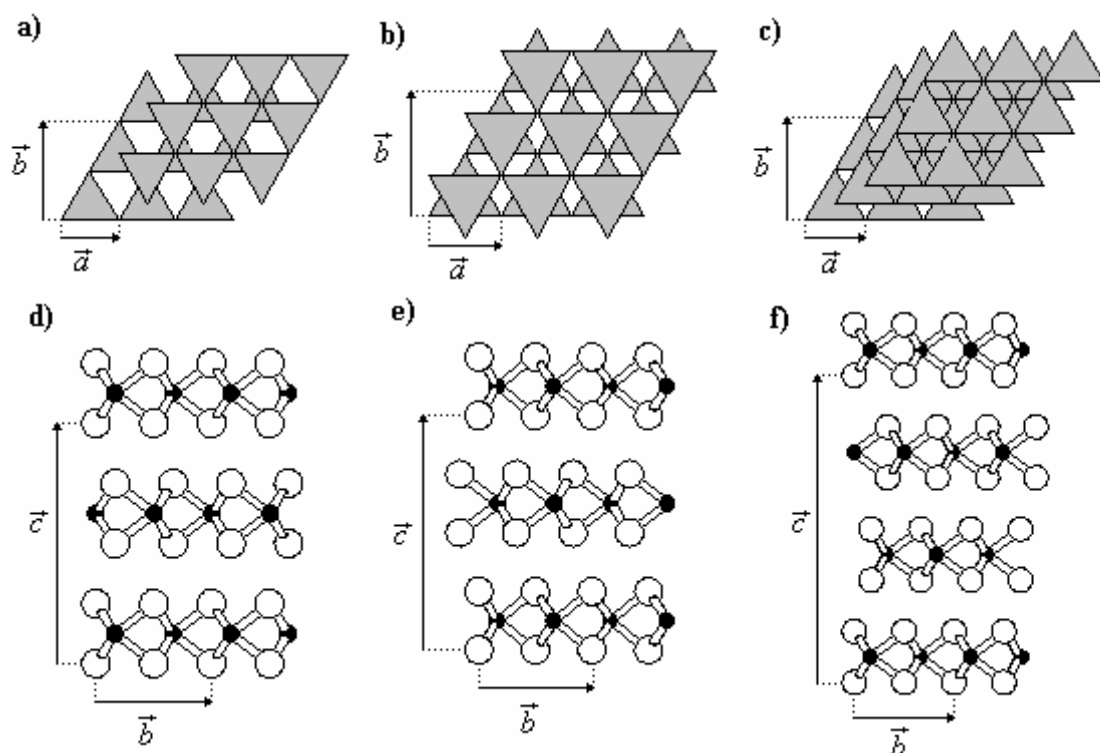


Fig. 1.13. a), b), c) Estructuras tipo 2H-MoS₂, 2H-NbSe₂, y 3R-NbS₂ respectivamente proyectadas a lo largo de [001]. d), e), f) Proyecciones a lo largo de la dirección [100]. de la celda ortohexagonal. (<> [11-20] con ejes hexagonales).

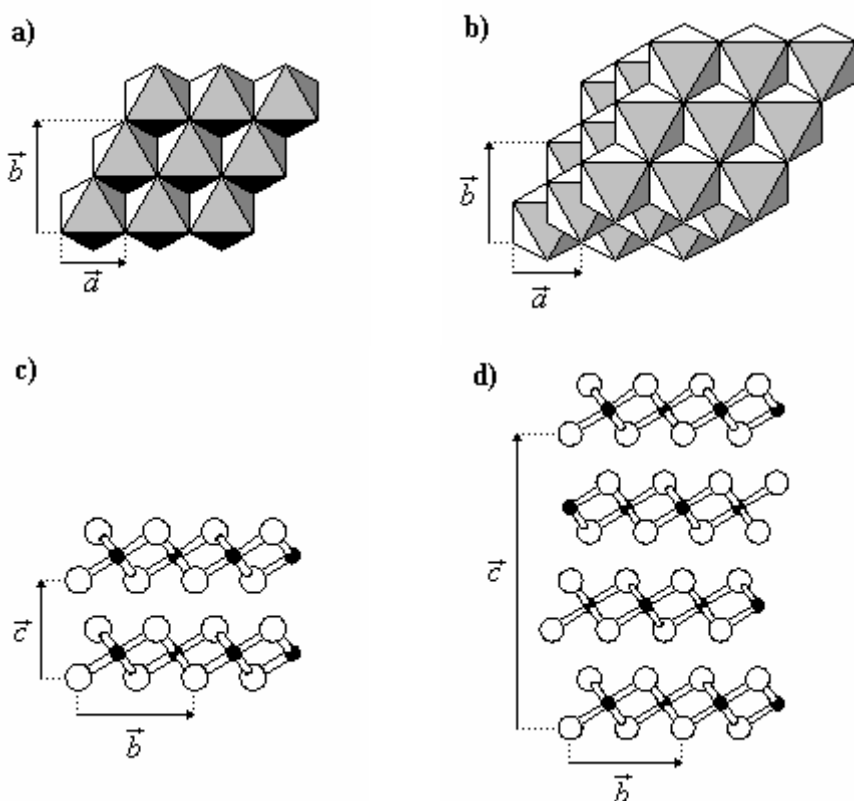


Fig. 1.14. a), b) Estructuras tipo Cd(OH)₂ y CdCl₂ respectivamente proyectadas a lo largo de [001]. c), d) Proyecciones a lo largo de la dirección [100] de la celda ortohexagonal (<> [11-20] con ejes hexagonales).

○ Apilamientos normal y oblicuo

En los compuestos con coordinación octaédrica $[BX_6]$ en la subred H , los canales entre filas de átomos de azufre o selenio del plano superior de una lámina H se encuentran separados por una traslación $b/6$ respecto a los del plano inferior, traslación que separará a cada dos láminas Q consecutivas, este hecho es el que origina el apilamiento oblicuo entre b y c en las fases $\sim ABX_3$, justificando que ambas subredes sean monoclinicas con un ángulo α idéntico dado por: $\alpha = 90^\circ + \arcsen(b/(6 \cdot c)) = 90^\circ + \arctg(b/(6 \cdot d))$, siendo d el espaciado correspondiente a la secuencia de apilamiento. En general, el apilamiento será oblicuo en los siguientes casos: subred H tipo 1T-Cd(OH)₂ y $n=1$ ó 2; subred H tipo 2H-NbSe₂ y $n=2$, subred H tipo 3R-NbS₂ y $n=2$ ó 3, la magnitud de α vendrá dada por la expresión dada más arriba. En el caso de una subred H tipo CdCl₂ y $n=2$ el apilamiento es normal ($\alpha = 90^\circ$).

Todos los compuestos “ ABX_3 ” y “ AB_2X_3 ” cuya estructura ha sido resuelta presentan subredes Q y H ortorrómbicas, monoclinicas o triclinicas, casi siempre con el mismo sistema cristalino para ambas subredes y con ángulos α , β y γ que generalmente difieren poco de 90° .

Así pues, el cambio de coordinación prismática trigonal a octaédrica puede dar cuenta en gran medida de la disminución de simetría ortorrómbica a monoclinica, pero no explica la pronunciada deformación triclinica de las subredes Q y/o H en alguno de estos compuestos.

En estos cristales, el plano recíproco $(bc)^*$ es común independientemente de la secuencia de apilamiento (CC , FF , CF , FC) o de si éste es normal u oblicuo:

- Los ejes c_Q^* y c_H^* son paralelos porque las láminas Q y H también lo son, no intersectan entre sí.
- Los ejes b_Q^* y b_H^* son paralelos como consecuencia de la interacción direccional entre láminas alternas, es decir, de la tendencia de las filas de átomos de A paralelas a a_Q a estar sobre canales formados por filas de átomos de azufre paralelas a a_H .

En la Fig. 1.15 aparecen simplificadas las estructuras representativas de los compuestos $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_n$, $[(AX)_2]_qBX_2$ y $[(AX)_{1.5}]_qBX_2$.

Orientación relativa de las láminas

En el caso ideal de que las láminas Q y H tuvieran simetrías tetragonal y hexagonal respectivamente, podrían disponerse con diferentes orientaciones relativas equivalentes e igualmente probables (Kuypers y col., 1990):

- Dos orientaciones de las dos láminas Q adyacentes a una H : con igual orientación o relacionadas por una rotación de 90° alrededor de c^* .
- Tres orientaciones de las dos láminas H adyacentes a una Q : igualmente orientadas o relacionadas por rotaciones de 60° o 120° alrededor de c^* .

En la práctica, las láminas Q y/o H suelen estar deformadas respecto a la simetría ideal de una lámina aislada, por tanto, las distintas orientaciones pierden la equivalencia y dejan de ser igualmente probables. Se conocen compuestos con variantes orientacionales a 90° , a 60° y/o 120° (“*thrilling*”, véase Otero-Díaz y col., 1985, Salamanca-Oviedo y col., 2000) y con ambos tipos de variantes. Las variantes se pueden observar sin dificultad por difracción de electrones.

1.1.3 Estructura y composición cristalográfica

En la gran mayoría de los casos las subredes Q y H tienen el mismo sistema cristalino, que será aquél en el que cristalice la fase “ ABX_3 ” o “ AB_2X_5 ” correspondiente. Por otra parte, el grupo espacial –si la estructura es conmensurable– o superespacial –si es inconmensurable– se determina entre las posibles combinaciones de los grupos espaciales de las dos subredes que integran el cristal, obteniéndose las combinaciones permitidas mediante la teoría de grupos superspaciales (Van Smaalen, 1992; y referencias allí citadas).

La estequiometría de estos materiales ilustra el principio de construcción de su estructura en términos de los dos subsistemas – Q y H – que lo integran, de modo que la relación entre el número de unidades AX y BX_2 en un volumen V del cristal $(AX)_{I+\delta}(B_{I+\varepsilon}X_2)_n$, viene dada por $(I+\delta)/n = (Z_Q \cdot V_H)/(Z_H \cdot V_Q)$, donde Z_i es el contenido de la celda unidad de la subred i y V_i su correspondiente volumen. Por tanto, la fórmula general es: $(AX)_{Z_Q/V_Q}(B_{I+\varepsilon}X_2)_{Z_H/V_H}$ o bien: $(AX)_{I+\delta}(B_{I+\varepsilon}X_2)_n$, $n = 1, 2, 3 \dots$

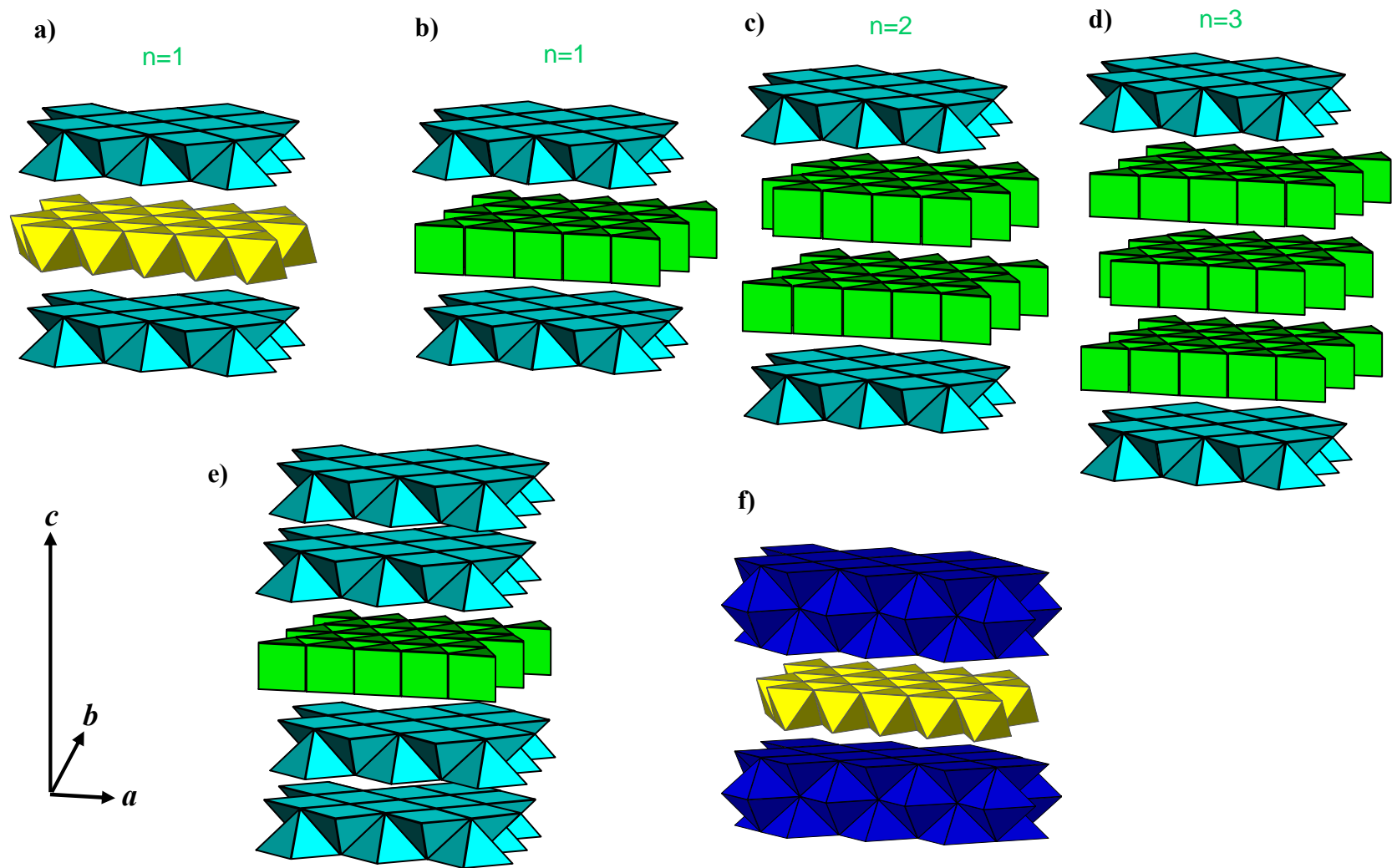


Fig. 1.15.a-d) Modelo simplificado de las estructuras de las fases $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\epsilon}X_2)_n$ suponiendo un modo de red C para las subredes Q y H , (para $n = 2, 3$ el apilamiento de las láminas H es tipo $3R-BX_2$). **e)** Estructura tipo Franckeite $(A_2X_2)_{1+\delta}(BX_2)$. **f)** Tipo $Ca_3Co_4O_9$ $(AA'_{0.5}X_{1.5})_{1+\delta}(BX_2)$.

Así pues, si suponemos que las láminas Q y H no sufren deformación, la estructura compuesta idealizada consistiría en una subestructura Q -de composición (AX) y simetría tetragonal- y una subestructura H -de composición (BX_2) y simetría hexagonal. En este caso $\mathbf{a}_Q = \sqrt{3} \mathbf{a}_H \perp \mathbf{b}_Q = \mathbf{b}_H \perp \mathbf{c}_Q = m \mathbf{c}_H$ ($m = 1/2, 1$ or 2 en función del tipo de centrado de las subredes), $Z_Q c_H = 2 Z_H c_Q$, y ,por tanto¹, $(I+\delta) = 2a_H/a_Q = 1.155$. Sin embargo, se han reportado compuestos con valores de $(I+\delta)$ entre 1.07 (Wiegers, 1996; Gotoh y col., 1992) y 1.30 (Landa-Cánovas y col., 1993).

En la interfase entre las láminas Q y H hay $(I+\delta)$ huecos pseudo-tetraédricos vacíos, además, en los compuestos con $n > 1$ entre cada dos láminas H adyacentes hay 1 hueco octaédrico y 2 huecos tetraédricos vacíos que pueden ser ocupados por átomos extra de B (Auriel, y col., 1993; Lavela y col., 1994) de un modo similar a como ocurre en los correspondientes TMD $B_{I+\delta}X_2$ (Kadjik y Jellinek, 1969; Jellinek, 1972; Rao y Pisharody, 1976; Powell y Jacobson, 1981). Asimismo, las láminas (BX_2) adyacentes pueden tener diferentes secuencias de apilamiento, por lo surge la posibilidad de politipismo en la subred H (Meerschaut y col., 1995). Este hecho tiene una importante relación con propiedades superconductoras que presentan algunos MLC de niobio y tántalo, ya que para $n = 2$ o 3 solo los compuestos con apilamiento tipo $2H-MX_2$ muestran propiedades superconductoras (la T_c aumenta al hacerlo n , estando por debajo de 10 K). (Auriel y col., 1995; Meerschaut y col., 1995; Nagata y col., 1999).

1.3 INTERÉS Y ANTECEDENTES

Desde un punto de vista de las potenciales aplicaciones, el hecho de que un gran número de estos compuestos presenten estructuras estrechamente relacionadas, podría servir para diseñar materiales y optimizar sus propiedades físicas y químicas de un modo controlado.

Por otro lado, estos compuestos tienen también un gran interés desde un punto de vista más fundamental, debido a que para una descripción completa de su estructura hay que recurrir a una cristalografía de 2ª generación en $(3+n)$ dimensiones.

Los calcogenuros binarios constituyentes presentan propiedades interesantes que en principio pueden ser aprovechadas para el desarrollo de nuevos materiales funcionales. Por

¹ En el caso de subredes con vectores base paralelos $V_i = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$ por tanto $(I+\delta) = 2(a \cdot b \cdot c)_H / (a \cdot b \cdot c)_Q$

ejemplo, algunos de los calcogenuros que forman la capa AX son fotoconductores (PbX , Bi_2X_3), otros con $M = Ln^{3+}$ presentan comportamiento metálico ($Ln^{3+}(e^-)S$), mientras que EuS , SmS , YbS son semiconductores $Ln^{2+}S$. Además, para los elementos lantánidos, existe la posibilidad de que la lámina LnX presente fenómenos cooperativos de magnetismo. Los calcogenuros que forman la capa TX_2 son metálicos o semiconductores con un *gap* pequeño. En algunos casos presentan superconductividad tipo II a baja temperatura: $2H-NbS_2$ ($T_c=6.3$ K), $2H-TaS_2$ (0.65 K), $2H-NbSe_2$ (7.2 K), $2H-TaSe_2$ (0.15 K). Alguno de los MLCs (siempre con apilamiento tipo 2H) son también superconductores con T_c entre 0.8 y 5.3 K (Wiegers y Meerschaut, 1992; Rouxel y col., 1995; Salamanca-Oviedo, 1998).

Debido al débil enlace interlaminar muchos de estos materiales son lubricantes sólidos que además tienen buena estabilidad térmica.

Asimismo, los seleniuros y telururos basados en Sb y Bi se han empleado durante los últimos treinta años en dispositivos que precisen materiales termoeléctricos (T.M. Tritt y col., 2006, T.M. Tritt y col., 2008). Por otra parte, Hicks y Dresselhaus han mostrado la posibilidad de aumentar la figura de mérito de un material termoeléctrico ($Z = \sigma S^2/\kappa$; σ es la conductividad eléctrica, κ es la conductividad térmica y S es el coeficiente de Seebeck) cuando en vez de prepararlo como un material masivo se obtiene con tamaño nanométrico en al menos una o dos dimensiones (L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, 1993). Además, se han diseñado materiales termoeléctricos con buenas propiedades mediante la utilización de estructuras *quantum-dot* o heteroestructuras de lámina delgada (R. Venkatasubramanian y col. 2001). Por lo tanto, la optimización de las conductividades eléctrica y térmica mediante el cambio de composición o de la secuencia de apilamiento en la gran familia de los calcogenuros MLC abre nuevas posibilidades en el diseño de nuevos materiales termoeléctricos. Finalmente, también presenta interés el estudio de la correlación y extensión de las interacciones electrónicas entre los dos tipos de capas. Su estructura electrónica se describe mediante la aproximación o modelo de la banda rígida (*rigid band model*). La estructura de bandas del compuesto ternario es una superposición de las estructuras de bandas de los constituyentes AX y BX_2 . El tratamiento es así similar al empleado en los compuestos de intercalación de los calcogenuros BX_2 . Asimismo, hay una transferencia de carga desde la capa LnX a la capa BX_2 que modifica la concentración de portadores en la banda de conducción de BX_2 .

Para los compuestos con más de una capa tipo AX o BX_2 se pueden modificar las propiedades del material a medida que aumenta el espesor de cada porción. Además, si en uno de los subsistemas se apilan varias capas iguales contiguas puede aparecer el fenómeno de politipismo, frecuente en los calcogenuros binarios de los metales de transición, en los que la existencia de diferentes secuencias de apilamiento sugiere que sólo hay pequeñas diferencias de energía libre entre politipos; siendo interesante el estudio de la influencia del politipo presente en las propiedades del material. Asimismo, en estos compuestos hay varias posiciones vacías (octaédricas, tetraédricas y pseudo-tetraédricas) disponibles para la inserción de diferentes especies, lo que abre la posibilidad de modificar su estructura y propiedades mediante reacciones de intercalación, extendiendo el número de potenciales aplicaciones (véase por ejemplo Lavela y col., 1994).

Tras una revisión de la bibliografía, la TABLA 1.1 recoge los sulfuros de fórmula general $(AS)_{1+\delta}(B_{1+\epsilon}S_2)_n$ que presentan estructuras moduladas compuestas laminares ya sean conmensurables o inconmensurables. En particular, los antecedentes para los sistemas estudiados en este trabajo ($A = \text{Sb, Bi, Pb, Y}$ y $B = \text{Nb, Cr}$) son:

- En el sistema Y–Cr–S Takahashi y col. (1973) reportan la existencia de una fase de composición YCrS_3 y celda unidad $a=10.65 \text{ \AA}$, $b=5.75 \text{ \AA}$, $c=21.24 \text{ \AA}$, $\beta = 95.3^\circ$, pero no dan descripción alguna de la estructura. Por otra parte, Lafond y col. (1994) publicaron un trabajo con la determinación de la estructura cristalina del compuesto $(\text{Y}_{0.93}\square_{0.07}\text{S})_{1.28}\text{CrS}_2$ a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal.
- En el sistema Pb–Cr–S, Jellinek describe por vez primera la estructura de la fase de composición $\text{Pb}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ (Brouwer y Jellinek, 1977). Van Dyck y col. (1979) estudiaron las fases de composición $\text{A}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$ ($A=\text{Ba, Eu}$) y Fukuoka y col. (1995) una fase de composición $\text{Sn}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$.
- En el sistema Bi–Cr–S se ha descrito una fase de composición $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ con estructura laminar no concordante (Lafond y col., 1992).
- Gotoh y col. (1991) fueron los primeros en preparar un MLC en el sistema Sb–Nb–S. A partir de un conjunto de reflexiones 00ℓ observadas en los datos de difracción de rayos X de polvo pudieron calcular un espaciado 17.31 \AA a lo largo de la dirección de apilamiento de las láminas, suponiendo que dicho espaciado debería corresponder a una fase de composición $(\text{SbS})_n(\text{NbS}_2)_2$. Por otra parte, Espinós y col. (1997) prepararon a partir de los elementos un sulfuro de composición $(\text{SbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)$.

Sirviéndose de los parámetros obtenidos por Ren y col. (1995) para el compuesto $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)$ pudieron refinar mediante difracción de rayos X los parámetros de las subceldas del compuesto $(\text{SbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)$: $a_Q \approx 5.94 \text{ \AA}$, $a_H \approx 3.437 \text{ \AA}$, $b_Q \approx 6.00 \text{ \AA}$, $b_H \approx 5.90 \text{ \AA}$, $c_Q \approx 11.429 \text{ \AA}$, $c_H \approx 11.62 \text{ \AA}$, $\alpha_Q \approx 84.8^\circ$, $\alpha_H \approx 84.1^\circ$, $\beta_Q \approx 86.0^\circ$, $\beta_H \approx 79.3^\circ$, $\gamma_Q \approx 83.7^\circ$, $\gamma_H \approx 89.4^\circ$.

- En el sistema Bi–Nb–S, Gotoh y col. (1989) prepararon una muestra de composición nominal BiNbS_3 a partir de los elementos. Matsuura y col. (1990) lo hicieron a partir de Bi_2O_3 y Nb_2O_5 en corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$. Por otra parte, Oosawa y col. (1989) prepararon una muestra de composición BiNb_2S_5 a partir de los elementos. En las tres preparaciones la caracterización estructural se limita a la observación mediante difracción de rayos X de polvo de un número de reflexiones 00ℓ . En 1995, Gotoh y col. publicaron un trabajo con la determinación de la estructura de la fase $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ mediante difracción de rayos X de monocristal.

1.4 OBJETIVOS

El propósito principal de esta Tesis es el estudio mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de calcogenuros ternarios con estructura laminar no concordante. Esta Tesis continúa el trabajo del grupo en este tema, que comenzó con el primer estudio por difracción de electrones de la fase prototipo $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ (Otero-Díaz y col., 1985) y los estudios posteriores de otros calcogenuros laminares (Landa-Cánovas, 1992; Landa-Cánovas y col., 1993). En la bibliografía, la mayoría de los trabajos publicados sobre MLC's presentan la determinación de la estructura de un compuesto en particular a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal. Nuestra perspectiva ha sido diferente ya que hemos tratado de dar una descripción de las fases presentes en cada sistema estudiado, relacionándolas estructuralmente entre sí, y estudiando la presencia de defectos e intercrecimientos. Los puntos concretos que constituyen los objetivos de la presente memoria son los siguientes:

- Síntesis de nuevos calcogenuros con estructura compuesta no concordante en los sistemas Y–Cr–S, Pb–Cr–S, Bi–Cr–S, Sb–Nb–S y Bi–Nb–S. Crecimiento de monocristales.

- Análisis de la morfología y tamaño de los cristales mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
- Determinación de la composición de las diferentes fases presentes en cada sistema mediante Espectroscopía XEDS.
- Determinación de la celda unidad de cada subestructura mediante Difracción de Electrones y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. Una vez conocida la composición y parámetros de celda unidad de cada compuesto se tratará de elaborar un modelo de la estructura que corresponda a los complejos fenómenos de difracción observados en estas fases.
- Estudio de la microestructura de las fases obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución –que incluye la posible presencia de defectos extensos, intercrecimientos y modulaciones conmensurables e inconmensurables.

PARTE EXPERIMENTAL

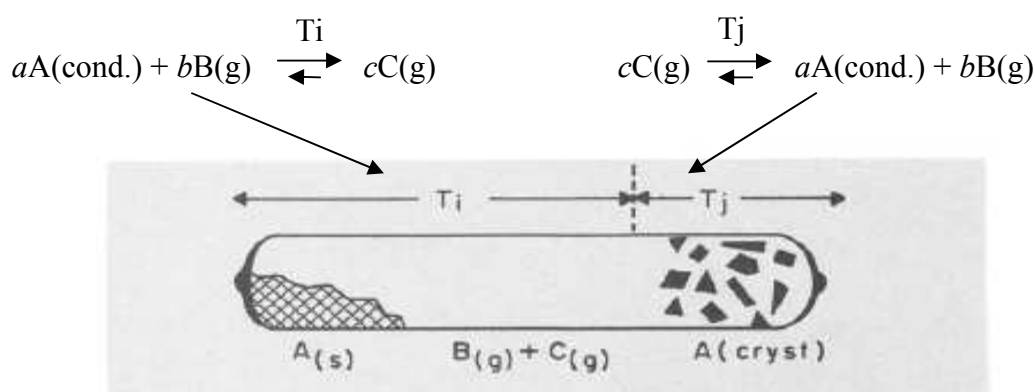
2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de las muestras se llevó a cabo en ampollas de cuarzo de longitud variable ($\ell=13\text{--}30$ cm) y diámetro interno de 11 mm. Se partió de mezclas de reactivos con las estequiometrías adecuadas, a las que fue añadido un exceso de S ($\sim 10\%$) para favorecer la reacción. El exceso de azufre puede promover el crecimiento cristalino mediante reacciones de transporte químico en fase de vapor (CVT o CTR) (Schäfer (1971); Paorici y Attolini (2004)). Las ampollas de cuarzo fueron evacuadas ($p\sim 10^{-4}$ torr) y sellados con vacío dinámico con la llama de un soplete. Los materiales de partida son los siguientes:

Bi_2S_3 (5N); Sb_2S_3 (5N), PbS (4N)	Hudson Laboratory, Florida (USA)
Y_2S_3	($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (10%) + Ar (90%); 1100°C, 4 horas)
Nb (3N) y (4N)	Ventron (USA) (empaquetado en argón)
Cr (5N)	HCL (England)
S (5N)	American Smelting and Refining Co., New York (USA)

Los tratamientos térmicos de las muestras se llevaron a cabo en un horno tubular y consisten en un calentamiento lento, inicialmente con parte de la ampolla fuera del horno, hasta que todo el azufre ha reaccionado. A continuación se subió la temperatura hasta una temperatura comprendida entre 800°C y 1200°C en función de la muestra, manteniendo esa temperatura durante varios días; finalmente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente de forma controlada (entre 200°C/día y 50°C/día). En ciertos casos, el producto de la reacción fue molido y sometido a un proceso de recocido en ampolla de cuarzo con la finalidad de hacerlo más homogéneo. En algunos casos se intentó el crecimiento de monocristales mediante reacciones CVT utilizando yodo como agente de transporte, en dichos casos se emplearon ampollas de cuarzo de mayor longitud.

En las reacciones CVT una fase condensada reacciona con un gas para formar exclusivamente productos de reacción en fase de vapor, los cuales sufren la reacción inversa en un lugar diferente del sistema, de modo que se forma la fase condensada original:



Los cambios en las condiciones de equilibrio que se requieren para revertir el sentido de la reacción heterogénea se pueden conseguir mediante diferencias de temperatura, de presión o de actividad, si bien el método de transporte más usado es mediante un gradiente de temperatura. De hecho, el sentido en que tiene lugar el transporte en una reacción CVT depende del signo del cambio de entalpía asociado a la reacción (ΔH). La variación de la constante de equilibrio (K) con la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff: $d\ln K/dT = \Delta H/RT^2$, de modo que si la reacción es endotérmica en el extremo más caliente de la ampolla se favorece la formación de las especies intermediarias en fase vapor y en el extremo frío la reacción inversa. Como regla general, los productos de tales reacciones son cristales bien formados. Las reacciones CVT se usan con frecuencia para purificar materiales y para crecer monocristales.

2.1.1 Sistema Y–Cr–S

En este sistema se ha preparado una muestra de composición nominal $YCrS_3$ a partir de Y_2S_3 , Cr (5N), y S (5N). Se empleó una ampolla de 20 cm de longitud y 11 mm de diámetro interno, la muestra se calentó a 950° C durante 7 días.

El producto mayoritario de la reacción es un polvo mate de color verde oscuro, pero también se observan pequeños cristales grises con brillo metálico. Dada la escasa homogeneidad de la muestra, ésta fue molida y sometida a un proceso de recocido a 1100°C durante dos días en una ampolla de cuarzo ($\ell=20$ cm, $\phi_{\text{int}}=11$ mm), obteniéndose un polvo gris oscuro mate en el que también se observaron pequeños cristales brillantes. Más tarde se intentó el crecimiento de monocristales mediante CVT, para ello se introdujo una porción de

la muestra en una ampolla de cuarzo ($\ell=43$ cm, $\phi_{\text{int}}=11$ mm) y se añadió una pequeña cantidad de yodo como agente de transporte (3 mg/cm^3); la evacuación del aire de la ampolla se efectuó con ésta sumergida en aire líquido para evitar que sublime el yodo; tras cerrar la ampolla a la llama de un soplete se sometió a la muestra a 1100°C durante 21 días. El producto de la reacción está constituido por agregados cristalinos de color gris oscuro y fuerte brillo metálico.

2.1.2 Sistema Pb–Cr–S

Una muestra de composición nominal PbCr_2S_5 fue preparada a partir de PbS , Cr y S calentando a 1200°C durante 15 días una ampolla de cuarzo cerrada al vacío. Para crecer monocristales se añadió yodo (3 mg/cm^3) y se calentó la ampolla de cuarzo ($\ell=43$ cm, $\phi_{\text{int}}=11$ mm). Esta longitud de la ampolla da lugar a un gradiente de temperatura entre los extremos de la misma para favorecer el transporte en fase de vapor.

2.1.3 Sistema Bi–Cr–S

Una muestra con composición nominal BiCr_2S_5 fue preparada a partir de Bi_2S_3 , Cr y S calentando a 1100°C durante 15 días en una ampolla de cuarzo.

2.1.4 Sistema Sb–Nb–S

Se ha preparado una muestra de composición nominal SbNb_2S_5 a partir de Sb_2S_3 (5N), Nb (3N) y S (5N) en una ampolla de cuarzo de 30 cm de longitud y 11 mm de diámetro interno. La muestra se calentó a 925°C durante 40 días.

El producto de la reacción consta de polvo microcristalino y monocristales laminares de dimensiones muy variables, ambos son de color gris oscuro y con fuerte brillo metálico.

2.1.5 Sistema Bi–Nb–S

En este sistema se han preparado siete muestras, tres de composición nominal BiNb_2S_5 , dos de composición BiNbS_3 y otras dos de composición BiNb_3S_7 .

- En la primera muestra, de composición nominal BiNb_2S_5 , se partió de Bi_2S_3 (5N), Nb (3N) y S (5N) y se utilizó una ampolla de dimensiones $\ell=20$ cm y $\phi_{\text{int}}=11$ mm. La temperatura de reacción fue 900°C durante 14 días.
- En la segunda preparación, de composición nominal BiNb_2S_5 , se emplearon los mismos reactivos pero se utilizó una ampolla de mayor longitud ($\ell=30$ cm, $\phi_{\text{int}}=11$ mm) para

conseguir un gradiente de temperatura mayor. La temperatura de reacción fue 925°C durante 40 días.

- En la tercera muestra, con la misma composición nominal BiNb_2S_5 , se partió de Nb(4N) empaquetado en argón, S(5N) y Bi_2S_3 (5N) manejando siempre los productos en el interior de una caja seca; la muestra se calentó a 950°C durante 100 días.

El producto de cada una de las reacciones está formado principalmente por polvo microcristalino y monocristales de morfologías laminar y tubular de dimensiones muy variables y que frecuentemente forman agregados, dichos cristales son de color gris oscuro y fuerte brillo metálico, también se observan en menor cantidad cristales con forma acicular.

Se prepararon muestras con composiciones nominales BiNbS_3 y BiNb_3S_7 a partir de Bi_2S_3 (5N), Nb(4N) y S(5N). Los reactivos fueron manipulados en caja seca. Las ampollas de cuarzo ($\ell=13$ cm, $\phi_{\text{int}}=11$ mm) se sellaron bajo un vacío del orden de $P= \cdot 10^{-5}$ torr. Las muestras se calentaron a 800° C y a 1050°C durante 13 días.

En todos los casos, los productos obtenidos presentan color oscuro y brillo metálico característico de gran parte de los calcogenuros.

2.2 TECNICAS EXPERIMENTALES

2.2.1 Difracción de rayos X de polvo

Los diagramas de difracción de rayos X de polvo se realizaron en un difractómetro SIEMENS D-500, empleando la radiación K_{α} del cobre ($\lambda=1.5418$ Å) y filtro de níquel. Las condiciones de operación fueron siempre 40 kV y 20 mA, velocidad del goniómetro de 1°/minuto y velocidad del registro de 1cm/minuto; se efectuaron barridos desde $2\theta_{\text{in}}=5^\circ$ hasta $2\theta_{\text{fin}}=90^\circ$. También se registró algún diagrama en una cámara Guinier-Hagg haciendo uso de la radiación monocromática $K_{\alpha 1}$ del cobre ($\lambda=1.540598$ Å).

Las posiciones de las reflexiones de la muestra fueron corregidas mediante el programa POWDER (Sjvall (1987)), tomando como referencia las reflexiones del silicio como patrón interno (Si, National Bureau of Standard, Si (5N) $a = 5.4305$ Å).

El refinamiento de los parámetros reticulares y la asignación de índices de Miller a las reflexiones experimentales se llevaron a cabo con el programa PIRUM (Werner (1967) modificado por Svensson (1983)).

2.2.2 Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X de los monocristales ($\sim \text{PbCr}_2\text{S}_4$ y $\sim \text{BiNb}_2\text{S}_5$) se recogieron en el *Arrhenius Laboratory, Stockholm University*, durante una estancia de dos meses en 1999. Se utilizó un difractómetro STOE con un detector “image plate” y un generador de rayos X de ánodo rotatorio. Se usó la radiación K_α del molibdeno (0.71073 \AA), siendo las condiciones de operación 50 kV y 90 mA. La distancia entre el cristal y el detector fue de 50 mm, correspondiente a un rango $2\theta_{\text{in}}=4.6^\circ$ hasta $2\theta_{\text{fin}}=60.9^\circ$. El tiempo de exposición fue de 7 minutos en cada posición φ , usando un método de oscilación con $0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$ a intervalos de 1° . Las intensidades de los haces difractados se integraron con el software STOE, la corrección de absorción se realizó mediante los programas X-RED y X-SHAPE.

2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las técnicas de microanálisis WDS (resolución en energía de 6 a 8 eV) y XEDS (resolución en energía de 130 a 140 eV) emplean los rayos X que se generan cuando una muestra es irradiada con un haz de electrones de alta energía (20 – 400 kV). Los elementos presentes se identifican a partir de los picos de rayos X característicos que aparecen en el espectro, pudiéndose obtener mapas con la distribución de los elementos en la muestra si se dispone de un sistema de microanálisis WDS o XEDS adaptado a un microscopio SEM o STEM. Además, es posible obtener análisis cuantitativos a partir de las intensidades de los picos de rayos X, siendo preciso utilizar muestras patrón de composición perfectamente conocida. Las imágenes obtenidas con electrones secundarios (SE) proporcionan información sobre la morfología de la muestra con una resolución espacial que en condiciones óptimas puede llegar a ser del orden de 1 nm. La capacidad para observar detalles de la morfología se debe a que la producción de SE depende del ángulo que forman en cada punto el haz de electrones y la superficie de la muestra. Por otra parte, la producción de electrones retrodispersados (BSE) varía con el número atómico medio de la muestra y el ángulo del haz de electrones con la superficie de la muestra. Sin embargo, el uso más frecuente de la microscopía SEM con BSE es la obtención de imágenes con contraste Z o composicional en muestras con la superficie bien pulida para evitar otras contribuciones.

Para la observación de las muestras mediante microscopía SEM se utilizó un microscopio JEOL JSM 6400, con una resolución en imágenes de SE $r = 3.5 \text{ nm}$, la resolución en imágenes de BSE es de $r = 10 \text{ nm}$. El microscopio está equipado con un goniómetro

completamente eucéntrico. Se trabajó siempre a 20kV. Los análisis químicos se realizaron con un analizador LINK 10000 AN y un detector de silicio (136 eV de resolución). Se utilizó también un microscopio JEOL JSM 6335 F, con un cañón de emisión de campo de cátodo frío. La resolución que permite alcanzar es de $r = 1.5$ nm en imágenes de SE. En general, se trabajó a 5kV y una distancia de trabajo de 15 mm. Los cristales de mayor tamaño se fijaron al portamuestras con un “pegamento” conductor mientras que los más pequeños se depositaron sobre un adhesivo de doble cara. Las muestras no conductoras se recubrieron con una película de carbón, que no interfiere en los análisis.

Las imágenes de BSE y los correspondientes microanálisis por XWDS de las muestras del sistema Bi-Nb-S se adquirieron en el “*Department of Earth Sciences, Uppsala University* (Suecia)” en una microsonda Cameca SX 50 con un haz de electrones de 1 μm de diámetro, las condiciones de operación fueron 20 kV y 12 nA. Los perfiles de análisis a lo largo de una línea (*line-scan profiles*) se registraron midiendo en 100 puntos con un tamaño de paso de 0.51 μm y 5 s de tiempo de contaje. Otras muestras fueron analizadas en una microsonda JEOL Superprobe JXA 8900–M. Gracias a la mayor resolución en energía de la microsonda es posible evitar el solapamiento de las líneas de rayos X M_{Bi} , L_{Nb} y K_{S} . Las muestras formadas por polvo microcristalino se embutieron en resina epoxy, a continuación, tras la polimerización de la resina, se pule la superficie y se evapora una capa de carbono amorfo para hacerla conductora.

2.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Técnicas Asociadas

Las técnicas tradicionalmente elegidas para la determinación estructural o caracterización de sistemas constituidos por cristales bien ordenados a lo largo de grandes volúmenes son la difracción de rayos X o de neutrones. Sin embargo, la microscopía electrónica y la difracción de electrones se han revelado como técnicas de gran importancia en el estudio de la microestructura de los sólidos no moleculares, en particular en sistemas en los que las variaciones composicionales y/o estructurales se encuentran localizadas en pequeños volúmenes y no son perfectamente periódicas. Aparte de proporcionar imágenes con muy alta resolución espacial, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución tiene la capacidad de mostrar cualidades no periódicas de la estructura, permitiendo la observación directa de fluctuaciones estructurales tales como defectos extensos (BUSECK y COWLEY, 1983).

El microscopio de transmisión es capaz de suministrar información del mismo cristal a tres niveles, en el espacio real –imágenes; en el espacio recíproco -difracción- y la composición (análisis elemental) (Buseck y col. (1988)).

Hoy en día en los microscopios electrónicos modernos es posible obtener:

- Imágenes estructurales de muy alta resolución. En los microscopios TEM-STEM con cañones de emisión de campo (FEG) que operan con tensiones de aceleración intermedias (hasta 400kV) la resolución espacial de las imágenes TEM o STEM puede llegar a ser del orden de 0.15 nm. Con correctores de aberración esférica (C_s) en el sistema de formación de la imagen (TEM) o en el sistema de iluminación (STEM) la resolución mejora hasta llegar a ser del orden 0.08 - 0.05 nm. En los microscopios HRTEM equipados con un corrector de C_s en la lente objetivo, la resolución estructural se puede extender hasta el límite de información, permitiendo la visualización de átomos ligeros con la ventaja añadida de eliminar la deslocalización en las imágenes. En el caso de los microscopios STEM el uso de un corrector de sonda permite obtener una sonda de electrones con un tamaño próximo al límite de difracción ($0.61 \lambda/\alpha$) y una mayor corriente en el haz de electrones con un menor tamaño del haz, aumentando drásticamente la sensibilidad de la técnica tanto en las imágenes STEM como en los análisis XEDS o EELS. Otra ventaja de los microscopios equipados con correctores de aberración es la posibilidad de trabajar a bajas tensiones de aceleración manteniendo resolución atómica; lo que abre la posibilidad de estudio de materiales sensibles al daño por irradiación a través de un mecanismo de “*knock-on*”, como por ejemplo materiales basados en el carbono.
- La técnica de STEM - HAADF proporciona imágenes con resolución atómica cuyo contraste está determinado -en una primera aproximación- por el diámetro del haz de electrones y el número atómico medio (Z) de las columnas atómicas. Estas imágenes no se forman por procesos de interferencia de ondas, por lo que su interpretación es mucho más sencilla y directa al no presentar inversiones de contraste con cambios de espesor del cristal. Al mismo tiempo, permite realizar medidas espectroscópicas de columnas atómicas individuales. Asimismo, la técnica STEM – ABF con corrección de C_s permite obtener imágenes que muestran tanto los átomos pesados como los ligeros.

- Se pueden obtener diagramas de difracción de electrones de áreas muy localizadas de un cristal y además, existe la posibilidad de operar con diferentes ángulos de convergencia del haz de electrones (microdifracción (μ D) o Difracción de Electrones de Haz Convergente (CBED)). El volumen difractado puede tener dimensiones laterales de 0.5 a 1 μ m en SAED y llegar a ser menor que 1 nm modo “*nanobeam diffraction*”.

En ocasiones se puede determinar la celda unidad de una fase desconocida a partir de un solo diagrama de difracción mediante CBED o microdifracción. En la mayoría de los casos también es posible determinar el grupo espacial mediante dichas técnicas (nanodifracción, LACBED).

La difracción de electrones es una técnica de alta sensibilidad, capaz de mostrar efectos sutiles difíciles de observar mediante otras técnicas de difracción como XRD, en particular si existe cierto grado de desorden estructural adicional. Asimismo, permite determinar fácilmente periodicidades promedio que pueden no ser claras en las imágenes TEM, por otra parte, permite distinguir entre modulaciones que resultan de efectos substitucionales y/o desplazativos

- Composición del material en la zona bajo observación. Mediante XEDS se puede detectar la presencia de elementos con número atómico por encima del berilio, siendo posible la cuantificación en sistemas bien calibrados para elementos con número atómico por encima del sodio. Se puede llegar a analizar regiones menores que 1 nm mediante técnicas espectroscópicas asociadas a los microscopios de transmisión de emisión de campo: Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energías (XEDS), Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS), así como obtener mapas que revelen la distribución de los elementos en la muestra (Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtrado de Energías (EFTEM) o mediante *Spectrum Imaging* (SI) a partir de espectros XEDS o espectros EELS en un microscopio electrónico de transmisión – barrido (STEM)). En los microscopios con correctores de aberración en el sistema de iluminación es hoy posible alcanzar resolución atómica en los mapas elementales. En cualquier caso, sin necesidad de recurrir a microscopios con correctores de aberración, el microanálisis usando como fuente de excitación primaria un haz de electrones permite detectar y medir diferencias de

composición en pequeñas regiones, en algunos casos teniendo dimensiones comparables a la longitud de onda de la modulación.

Mediante espectroscopía EELS se pueden detectar y cuantificar todos los elementos de la tabla periódica, siendo una técnica especialmente buena para analizar los elementos ligeros. Su resolución espacial y sensibilidad (que en condiciones óptimas alcanzan el nivel de columnas atómicas o incluso de un solo átomo) son superiores a los de la espectroscopía XEDS, aunque depende de muchos parámetros tales como la naturaleza del elemento a detectar y de su entorno. Un valor típico para el límite de detección sería 0.05 % at.. Además, proporciona información sobre el espesor y la estructura electrónica de la muestra, revelando detalles del estado de oxidación y del entorno de primeros vecinos de cada elemento, su respuesta dieléctrica, densidad de electrones libres y, si existen, sobre la anchura de la banda prohibida (*band-gap*) y el desdoblamiento del campo cristalino. Se puede determinar aproximadamente el poliedro de coordinación mediante comparación de la estructura fina ELNES de los bordes de ionización del elemento problema con los de patrones que tengan el mismo elemento en coordinación conocida, sin embargo, para abordar este problema es mejor acudir a la simulación de los espectros o tratar de obtener la *partial pair distribution function* a partir de los datos de EXELFS. En este sentido, la espectroscopía EELS (ELNES y EXELFS) tiene mucho en común con la espectroscopía de absorción de rayos X (XANES y EXAFS), ya que ambas *muestran* la densidad de estados sin ocupar. La resolución energética es del orden de 0.6-0.9 eV con un cañón FEG, 0.3 eV con un cañón *cold* FEG y puede bajar hasta 0.1 eV con el uso de monocromadores.

Durante la realización de la presente memoria se utilizaron los siguientes microscopios de transmisión:

- JEOL JEM 2000 FX equipado con un goniómetro de doble inclinación ($\pm 45^\circ$) de entrada lateral. El equipo lleva incorporado un detector de Si(Li) LINK pentafet con ventana UTW y un analizador LINK ISIS 300. Se operó siempre en modo transmisión a 200 kV. Este microscopio se utilizó para una primera caracterización de las muestras: exploración del espacio recíproco y microanálisis de las fases presentes. $C_s = 3.4$ mm, $C_c = 3.1$ mm, $r_p = 0.31$ nm.
- JEOL JEM 4000 EX, filamento de LaB₆. Se utilizó un portamuestras goniométrico de doble inclinación ($\pm 25^\circ$) de entrada superior. Se operó siempre a 400 kV. Este equipo

fue utilizado para adquirir imágenes de alta resolución (HRTEM). La mayor parte de dichas imágenes fue adquirida con una cámara CCD multibarrido (MSC) Gatan MSC 794 (1k x 1k pixels, rango dinámico 14 bits). $C_s = 1.2$ mm, $r_p = 0.18$ nm

- Philips CM 200 FEG, con un cañón de emisión de campo con emisor tipo Schotky, portamuestras de doble inclinación ($\pm 30^\circ$). El microscopio está equipado con un sistema de microanálisis EDAX DX4 con detector Si(Li) y ventana SUTW. Gatan GIF 200 (1k x 1k). $C_s = 1.2$ mm, $C_c = 1.2$ mm, $r_p = 0.24$ nm, diámetro mínimo del haz de electrones $\phi = 0.6$ nm.
- JEOL JEM 3000 F, con un cañón de emisión de campo con emisor tipo Schotky. Portamuestras de doble inclinación ($\pm 30^\circ$). El equipo lleva incorporado un detector de Si(Li) LINK pentafet con ventana UTW y un analizador LINK INCA suite v3.04, $C_s = 0.6$ mm, $C_c = 1.3$ mm, $r_p = 0.17$ nm, diámetro mínimo del haz de electrones $\phi = 0.4$ nm en modo TEM y por debajo de $\phi = 0.2$ nm en modo STEM.

Los análisis se llevaron a cabo sobre cristales delgados, manteniendo el cristal en 0° de inclinación y a ser posible en la zona de la arista orientada hacia el detector; de este modo se pueden despreciar las correcciones por efectos de absorción y fluorescencia de los rayos X dentro de la propia muestra (Williams y Carter 2009). Se acumularon espectros con al menos 200000 cuentas totales acumuladas.

En ocasiones, se calcularon diagramas de difracción digitales (DDP) de regiones de interés en las imágenes HRTEM, siendo este método una alternativa a la técnica de microdifracción, ya que el área de referencia puede ser de tan solo unos pocos nm^2 . Para ello se aplica una ventana que difumina los bordes de la imagen, y se calcula su FFT, el módulo de dicha FFT se muestra en una imagen que corresponde a lo que llamamos DDP. Además, este método permite la aplicación de filtrado óptico (procesado de Fourier) de las micrografías electrónicas mediante aplicación de máscaras en la FFT, las cuáles permiten bien excluir o bien acentuar determinadas reflexiones o intensidad difractada difusa presente entre las reflexiones, después se reconstruye la imagen filtrada mediante IFFT. Sin embargo, existe el riesgo de introducir falsas periodicidades en las imágenes filtradas puesto que basta con tener señal en la imagen original para que el filtrado mediante una máscara proporcione la(s) correspondiente(s) periodicidad(es). El procesado de Fourier se realizó con el software “Digital Micrograph” de GatanTM.

La mayoría de las muestras para TEM se prepararon a partir de suspensiones en n-butanol obtenidas en un baño de ultrasonidos. Como portamuestras se utilizan rejillas de cobre

recubiertas por una película agujereada de carbono amorfo transparente a los electrones. Las muestras se preparan simplemente dejando caer varias gotas de la suspensión sobre la rejilla.

Dada la destacada orientación preferencial de este tipo de muestras constituidas por cristales de morfología laminar o tubular, se recurrió a la ultramicrotomía, con un Ultramicrotomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E, para preparar secciones delgadas (50-100 nm) de los cristales con una orientación tal que revele el apilamiento de las láminas. En el caso de las muestras formadas por polvo microcristalino se procedió a embeber el material en resina epoxy; al decantar en el seno de la resina, los microcristales se disponen con una orientación preferente de modo que se pueden preparar secciones transversales que proporcionen información sobre el apilamiento. Todo ello nos ha permitido en varias muestras el obtener información detallada tridimensional de nuestros cristales (con estructuras moduladas compuestas) a partir del polvo microcristalino. En definitiva, se ha hecho uso de la cristalografía de electrones, utilizando cristales con tamaños 10-12 órdenes de magnitud menores de los que se requieren en la difracción de rayos X de monocristal convencional.

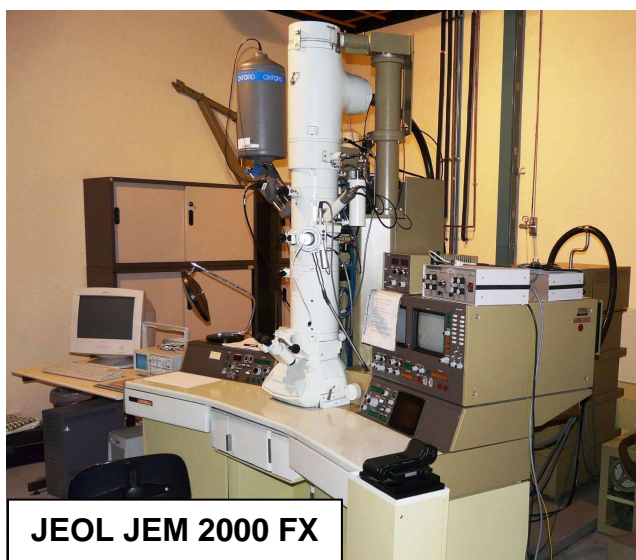
A continuación se muestran algunos de los equipos instalados en el Centro de Microscopía de la UCM que he utilizado durante la realización de esta Tesis Doctoral.



JEOL JEM 4000 EX



JEOL JEM 3000 F



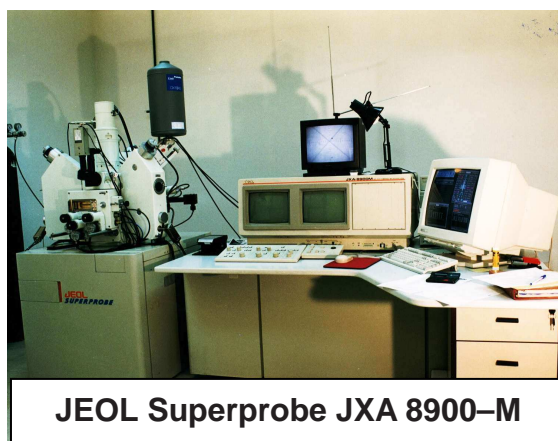
JEOL JEM 2000 FX



Philips CM200 FEG



JEOL JSM 6400



JEOL Superprobe JXA 8900-M

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 ESTRUCTURAS COLUMNARES COMPUESTAS: Fase $\sim \text{PbCr}_2\text{S}_4$

La familia de compuestos con fórmula general $A_{1-p}\text{Cr}_2\text{X}_{4-p}$ (A : Sr, Ba, Eu, Sn, Pb; X : S, Se) fue estudiada por vez primera por Brower y Jellinek (1977, 1979). Dichos compuestos cristalizan con una estructura muy poco frecuente (véase la Fig. 3.1.1) caracterizada por “un nuevo tipo de orden múltiple”, la estructura promedio puede describirse como el intercrecimiento de tres subestructuras diferentes interpenetradas que son mutuamente inconmensurables a lo largo de una dirección. Hyde y Andersson (1989) la incluyen dentro de las estructuras tipo “*chimney ladder*” (Nowotny, 1970) y la describen del siguiente modo: un armazón tridimensional de composición $\text{Cr}_{21}\text{X}_{36}$ constituido por laminas de octaedros $\{\text{CrX}_6\}$ que comparten aristas, dichas laminas se unen entre sí compartiendo caras en una disposición de triple maclado $\{111\}$ del tipo **NaCl**, dando lugar a una subred de simetría hexagonal de parámetros $a_0 \sim 21.5 \text{ \AA}$, $c_0 \sim 3.45 \text{ \AA}$ para $X = \text{S}$ y $a_0 \sim 22.5 \text{ \AA}$, $c_0 \sim 3.6 \text{ \AA}$ para $X = \text{Se}$. La disposición del armazón contiene dos tipos de túneles o canales con geometría hexagonal y trigonal. Estos túneles sirven de anfitrión a columnas o cadenas de dos tipos diferentes. Unidades de composición $A_6\text{Cr}_2\text{X}_6$ son los huéspedes de los túneles hexagonales (uno por celda unidad) mientras que los túneles trigonales (dos por celda unidad) alojan unidades con una composición próxima a A_3X . Ambos tipos de columnas presentan redes de simetría hexagonal con parámetros basales (a_i , b_i) idénticos a los del armazón, sin embargo, las tres subestructuras tienen diferentes periodicidades (c_i) a lo largo de los túneles (véase la Fig. 3.1.2), siendo $c_6 \sim 5.7 \text{ \AA}$ para $A_6\text{Cr}_2\text{S}_6$ y $c_3 \sim 4.2 \text{ \AA}$ para $A_3\text{S}$.

A lo largo del eje c , cada subestructura media está doblemente modulada (en general de forma inconmensurable) por las otras dos subestructuras presentes. Dicha modulación se debe a que los módulos de los ejes c de las tres subredes son mutuamente inconmensurables, es decir, que $n \cdot c_i \neq m \cdot c_j$; donde n y m son números enteros. Una excepción es la fase de composición $\text{Ba}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$, ($p \sim 0.29$), que tiene una superestructura con $c = 5c_0 = 4c_3 = 3c_6$.

Sin embargo, para los otros compuestos las relaciones c_6/c_0 (1.64-1.66) y c_3/c_0 (1.21-1.29) son inconmensurables. En el caso ideal, la relación entre los ejes c del armazón y las columnas hexagonales viene dada por la relación que existe entre la longitud de la arista de un octaedro y la distancia entre caras triangulares opuestas: $c_6/c_0 = \sqrt{8/3} = 1.633$.

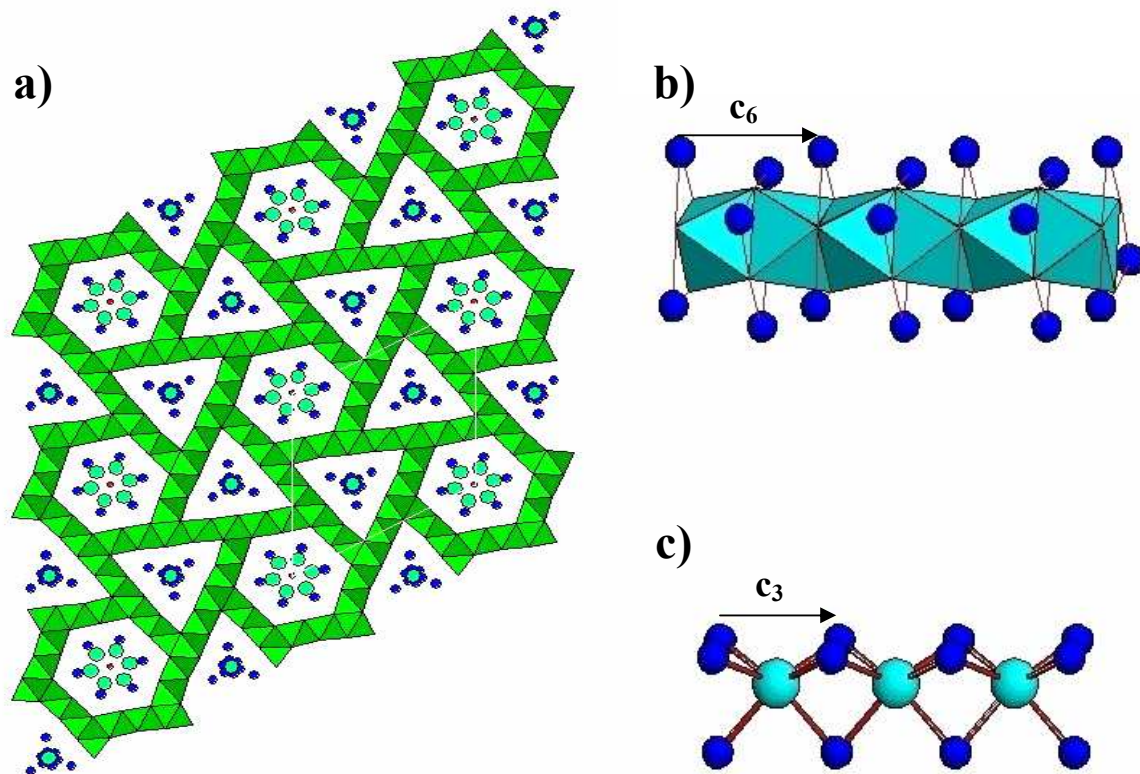


Fig. 3.1.1.a) Estructura de la fase $\sim \text{EuCr}_2\text{Se}_4$ proyectada en el plano [0001] (Hyde y Andersson, 1989). El armazón $\text{Cr}_{21}\text{Se}_{36}$ se ha representado por octaedros CrSe_6 que comparten aristas y caras. **b)** Columnas de composición $\text{Eu}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ ocupan los túneles hexagonales y están formadas por octaedros CrSe_6 que comparten caras triangulares opuestas, además, en el plano de unión de los octaedros hay 3 átomos de europio apicales formando un triángulo. **c)** Columnas de composición Eu_3Se – formadas por prismas trigonales SeEu_6 que comparten las caras triangulares – ocupan los túneles triangulares. En las columnas, los átomos de europio se han representado por esferas azules y los de selenio por esferas azul claro de mayor tamaño.

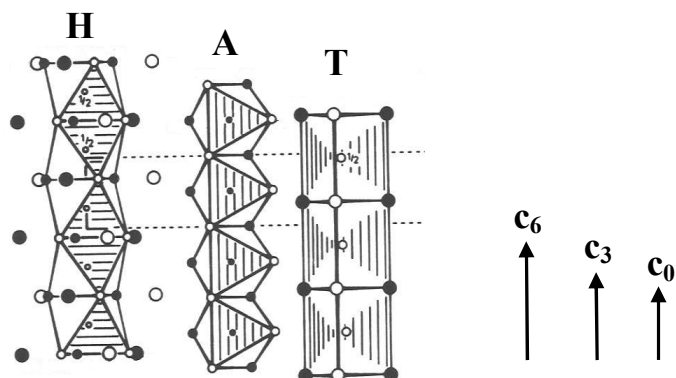


Fig. 3.1.2. Sección de la estructura de la fase $\sim \text{EuCr}_2\text{Se}_4$ proyectada en el plano (11-20) (Hyde y Andersson, 1989). Los átomos se han representado por círculos de tamaño decreciente en el orden $\text{Eu} > \text{S} > \text{Cr}$. Las columnas A, H y T son, respectivamente, parte del armazón, el relleno de los túneles hexagonales y el relleno de los túneles triangulares. Nótese las diferentes longitudes de sus respectivos ejes c , c_0 , c_6 y c_3 , cuyos orígenes se han tomado arbitrariamente.

Brower y Jellinek indican por vez primera en dicho trabajo la existencia de una fase de composición $\text{Pb}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ ($p=0.281$), que tiene la misma estructura cristalina que la fase prototipo $\text{Eu}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$ ($p=0.289$); sin embargo en el caso de $\text{Pb}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ no existe correlación entre las posiciones de las tres subestructuras a lo largo de *c*. Van Dyck y col. (1979) estudiaron las fases de composición $\text{A}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Eu}$) y Fukuoka y col. (1995) una fase de composición $\text{Sn}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$.

3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La micrografía de la Fig. 3.1.3.a) muestra un agregado típico de cristales de la muestra $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ de morfología fibrosa. En esta muestra se han observado fibras con longitudes que llegan hasta más de 3 mm y 5 μm de grosor. La composición media -obtenida a partir de los análisis por XEDS de decenas de cristales en el SEM- es: $\text{Pb} = 14 (1) \text{ at. } \%$, $\text{Cr} = 29 (1) \text{ at. } \%$, $\text{S} = 57 (1) \text{ at. } \%$, dichas concentraciones pueden expresarse por la fórmula $\text{Pb}_{0.97}\text{Cr}_2\text{S}_{3.94}$.

Para evitar el solapamiento de las líneas M del plomo y K del azufre que ocurre en los espectros XEDS, se analizaron varios cristales en la microsonda mediante XWDS; para ello se embute la muestra en resina epoxy, se pule la superficie y se evapora una capa de carbono amorfo para hacerla conductora. La composición media obtenida mediante esta técnica es: $\text{Pb}_{0.81(1)}\text{Cr}_2\text{S}_{3.97(6)}$ que difiere de la composición sugerida por Brouwer y Jellinek (1977, 1979): $\text{Pb}_{0.719}\text{Cr}_2\text{S}_{3.719}$.

3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión y Microanálisis de Rayos

La Fig. 3.1.3.b) muestra un diagrama SAED de un cristal a lo largo del eje de zona [0001] -es decir, el eje de la fibra- de acuerdo con los datos de difracción de monocristal de Brouwer y Jellinek (1977). El diagrama está formado por máximos de difracción $hki0$ que son comunes a las tres subestructuras interpenetradas. La orientación [0001] es la más favorable para adquirir imágenes HRTEM con información estructural por dos razones: 1) a lo largo de [0001] las distancias de repetición son las más pequeñas para las tres subredes; 2) no hay superposición entre las subestructuras, lo que hace más sencilla una interpretación de las imágenes en términos de la estructura proyectada.

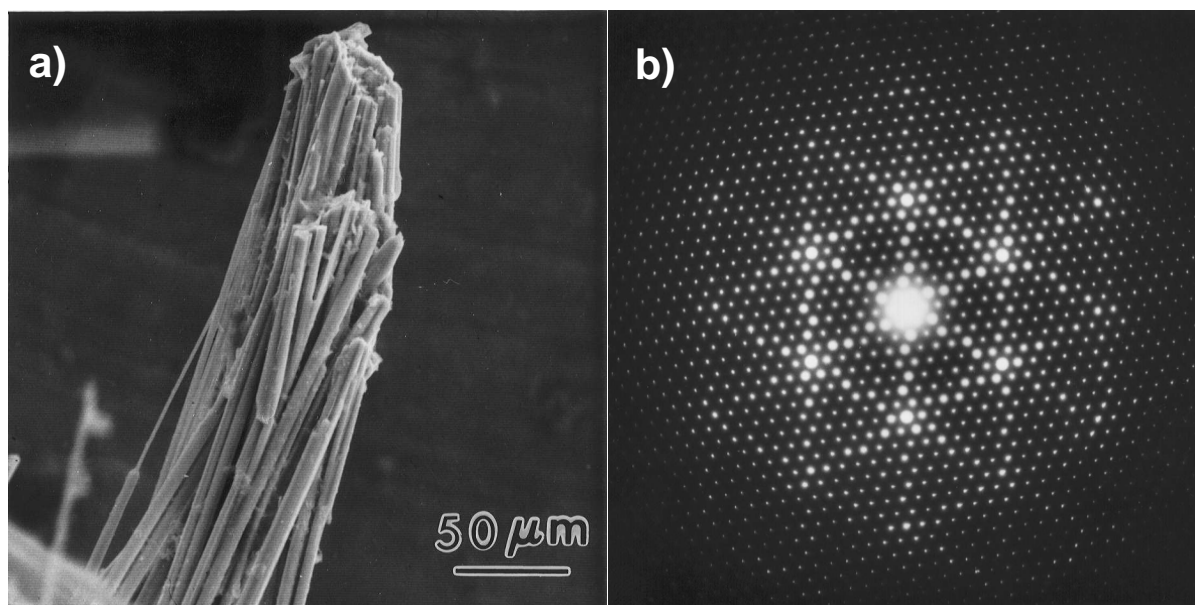


Fig. 3.1.3.a) Micrografía SEM a bajos aumentos de un agregado fibroso de cristales de la muestra $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$. El diámetro de cada cristalito es de unas $5\ \mu\text{m}$. **b)** Diagrama SAED de un cristal de la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ orientado en el eje de zona $[0001]$.

De este modo, la imagen HRTEM de la Fig. 3.1.4.a) revela una proyección del armazón tridimensional en el que los túneles de geometría hexagonal y trigonal son evidentes. Sin embargo, se observan dos tipos de columnas trigonales diferentes en lugar del único tipo Pb_3S del modelo de Brouwer y Jellinek (1977) por lo que la simetría observada en la imagen es $P3$ en vez de $P6$ que es la que correspondería a una estructura con un solo tipo de columnas en los túneles trigonales.

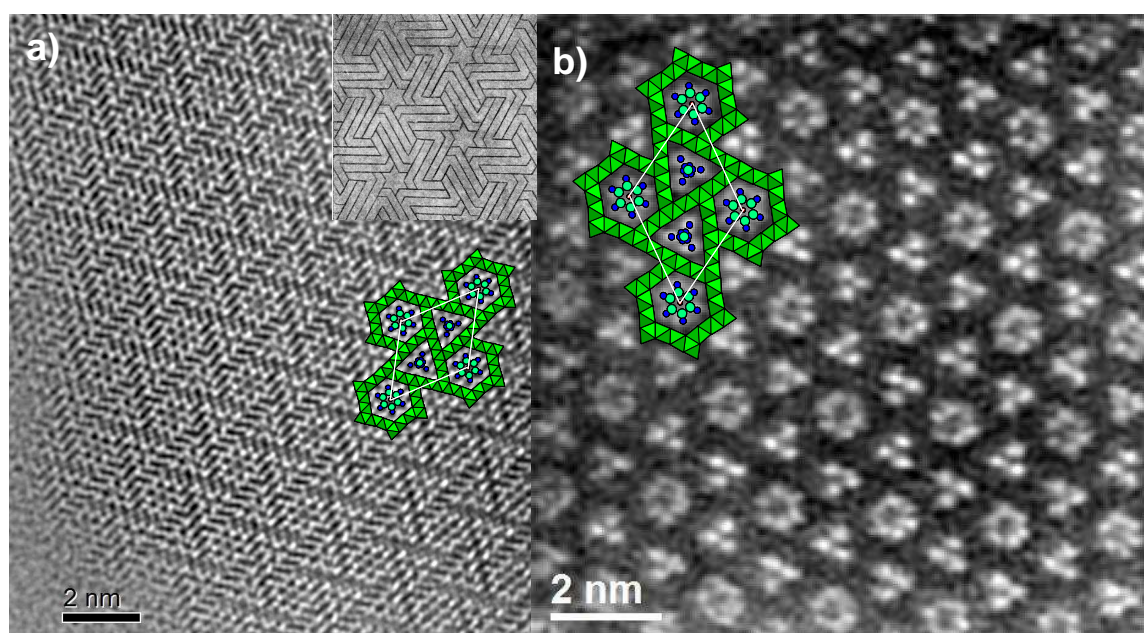


Fig. 3.1.4.a) Imagen HRTEM de un cristal de la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ orientado en el eje de zona $[0001]$; se ha insertado un modelo de la estructura y un motivo tomado de los mosaicos de la Alhambra, Granada, mostrando simetría $P6$. **b)** Imagen HAADF-STEM de alta resolución de un cristal en la misma orientación.

Cuando el haz de electrones se hace incidir a lo largo de cualquier dirección del tipo $[uvi0]$, los diagramas SAED muestran además de máximos de difracción nítidos, correspondientes al armazón $\text{Cr}_{21}\text{S}_{36}$, líneas de intensidad difractada difusa generadas por las dos subestructuras columnares: $\text{Pb}_6\text{Cr}_2\text{S}_6$ y Pb_3S . La falta de correlación entre columnas de igual naturaleza origina planos $hkil_i$ de intensidad difractada difusa en lugar de máximos de Bragg bien definidos (solo existentes para $l_i = 0$).

En la Fig. 3.1.5 a) se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[11-20]$ de un cristal donde los máximos nítidos corresponden al armazón tridimensional $\text{Cr}_{21}\text{S}_{36}$. Se observan además con claridad líneas de intensidad difractada difusa debidas a la subestructura $\text{Pb}_6\text{Cr}_2\text{S}_6$; las líneas observadas corresponden a los cortes de la esfera de Ewald con los mencionados planos de intensidad difusa.

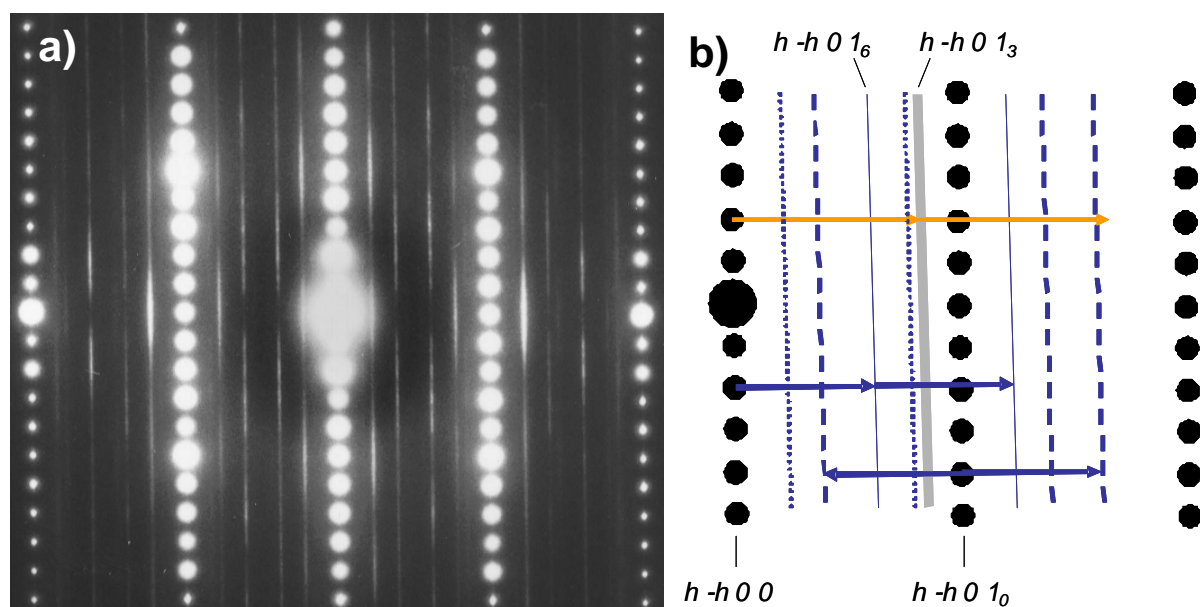


Fig. 3.1.5 a) Diagrama SAED de un cristal de la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ orientado en el eje de zona $[1\ 1\ -2\ 0]$. **b)** Esquema correspondiente, se han usado líneas continuas para las reflexiones principales de las subredes de los túneles hexagonales (azul) y trigonales (naranja), las líneas a trazos se han usado para el primer armónico de las reflexiones satélites y las líneas punteadas para los segundos armónicos.

La subred de difracción asociada a la subestructura Pb_3S apenas se insinúa en este diagrama, de hecho Fukuoka y col. (1995) no observan ninguna reflexión independiente que se corresponda con el eje c_3 de las columnas trigonales en el caso de los compuestos $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ y $\sim\text{SnCr}_2\text{S}_4$. En la Fig. 3.1.6.a) se muestra un diagrama SAED de un cristal que se ha desorientado ligeramente fuera del eje de zona $[11-20]$; con lo que se consiguen dos objetivos: 1) disminuir la contribución de las reflexiones $hkil_0$ del armazón para que así la intensidad difractada difusa aparezca con mayor intensidad y 2) disminuir el cruce de intensidades entre las tres subredes (las líneas satélites de intensidad difusa casi se han suprimido). De este modo

las líneas de intensidad difusa asociadas a la subred Pb_3S se hacen visibles, observándose que son anchas a lo largo de c^* , lo cual sugiere desorden dentro de estas cadenas. Por otra parte, Las líneas difusas asociadas a la subestructura $\text{Pb}_6\text{Cr}_2\text{S}_6$ son delgadas - sugiriendo un alto grado de orden a lo largo de cada cadena en los túneles hexagonales – y presentan refuerzos de intensidad, lo que sugiere cierto grado de correlación lateral a corto alcance entre las cadenas hexagonales vecinas (véase Fig. 3.1.6.b) y c)).

Los parámetros de celda unidad de las subestructuras medidos en los diagramas SAED son $a_0 = b_0 = 21.41 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.42 \text{ \AA}$; $c_3 = 3.98 \text{ \AA}$; $c_6 = 5.62 \text{ \AA}$.

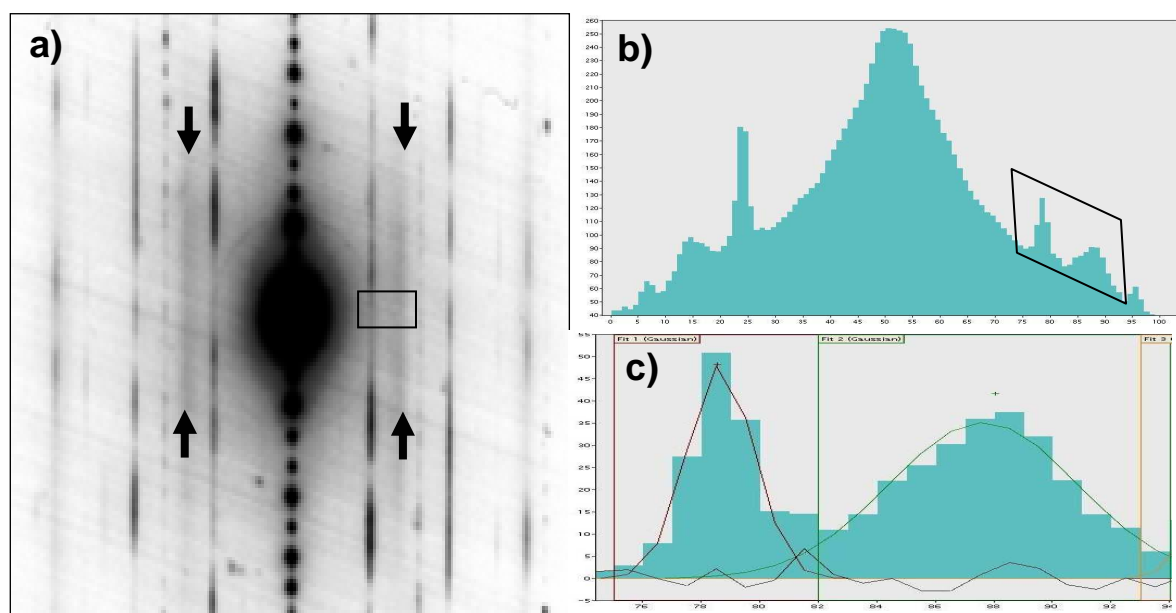


Fig. 3.1.6. a) Diagrama SAED de un cristal de la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ ligeramente desorientado del eje de zona $[11-20]$. Se han señalado con flechas las líneas de intensidad difusa asociadas a la subestructura de los túneles trigonales. **b)** Perfil de intensidad de las reflexiones difusas a lo largo de una dirección perpendicular a la hilera $h-h00$. **c)** Detalle de las intensidades una vez sustraído el ruido.

El escaso alcance de la correlación lateral entre las cadenas de los túneles hexagonales se muestra en la micrografía de campo oscuro (CDF) de un cristal ligeramente desorientado (Fig. 3.1.7). El espaciado entre las franjas discontinuas corresponde al de los planos (10-10). No se observan dominios separados por defectos, sino un contraste moteado típico de orden a corto alcance. Por otra parte, el contraste de las imágenes de alta resolución a lo largo de $[11-20]$ resulta complicado y no permite una interpretación sencilla debido a la superposición de las tres subestructuras y a la disposición desordenada de las columnas a lo largo de los túneles. Sin embargo al desorientar ligeramente el cristal se obtienen imágenes donde la contribución de las columnas es mayor y se observa el alto grado de desorden asociado a las columnas (véase la Fig. 3.1.8).

Con el fin de observar posibles fenómenos de orden-desorden de las cadenas que ocupan los túneles, se han llevado a cabo experimentos de baja temperatura en el microscopio electrónico enfriando la muestra a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. No se observó la “condensación” de la difracción difusa en máximos más o menos definidos ni cambios aparentes en las líneas difusas.

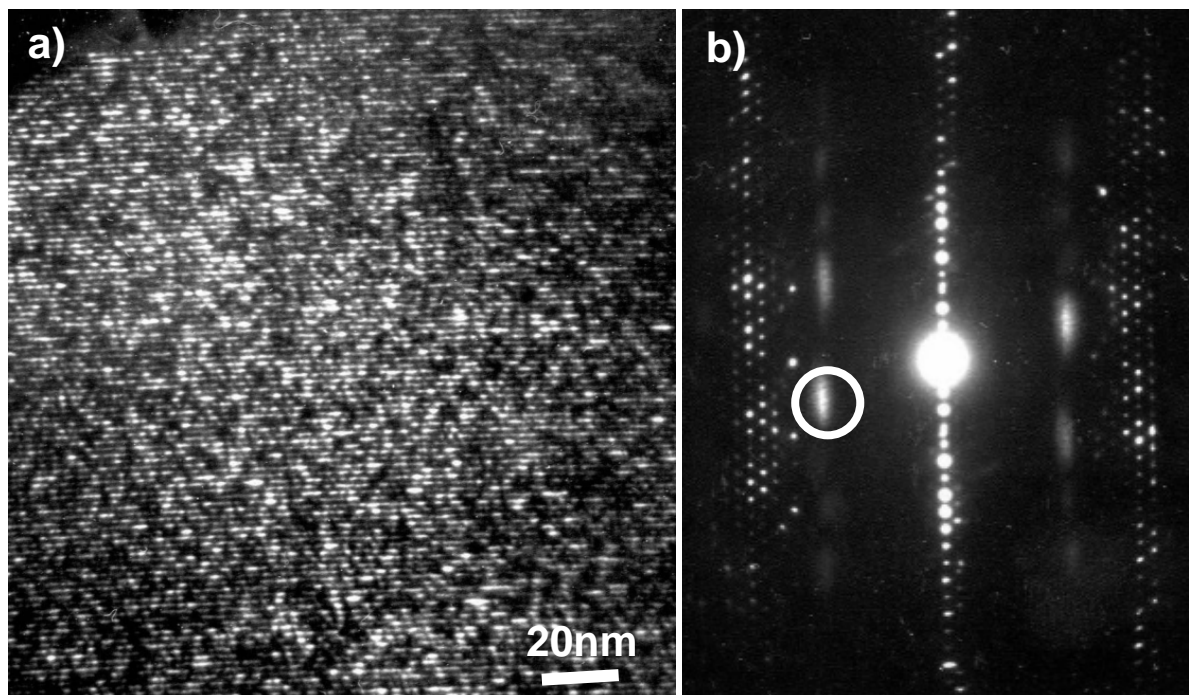


Fig. 3.1.7.a) Imagen DF de un cristal de la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$. En la figura **b)** se ha señalado con un círculo el máximo de intensidad difractada difusa de la subred $\text{Pb}_6\text{Cr}_2\text{S}_6$, seleccionado por la apertura de la lente objetivo para formar la imagen.

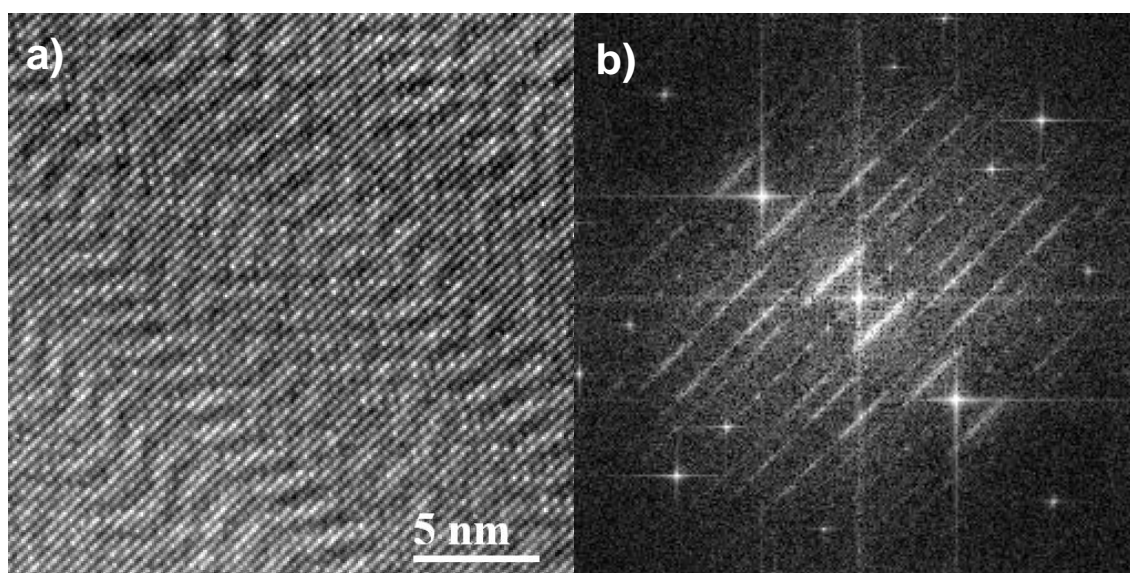


Fig. 3.1.8.a) Imagen HRTEM de un cristal de la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ ligeramente desorientado del eje de zona $[1\ 1\ -2\ 0]$. **b)** Correspondiente FFT donde se pueden ver las láminas de intensidad difractada difusa.

La composición media obtenida a partir de los análisis por XEDS en TEM de 10 cristales es: Pb = 13.0 (8) at. %, Cr = 29.2 (7) at. %, S = 57.8 (6) at.%, dichas concentraciones pueden expresarse por la fórmula $\text{Pb}_{0.89}\text{Cr}_2\text{S}_{3.96}$. Como se puede observar, los análisis mediante XEDS en el microscopio de transmisión y los de la microsonda mediante XWDS proporcionan resultados similares, la composición difiere de la sugerida por Brouwer y Jellinek (1977) ($\text{Pb}_{0.72}\text{Cr}_2\text{S}_{3.72}$) a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal y suponiendo un ligero reajuste de la estequiometría de las columnas alojadas en los túneles trigonales Pb_{3-x}S para obtener la electroneutralidad (suponiendo estados de oxidación Pb^{2+} y Cr^{3+}).

La composición cristalográfica ideal de los cristales, $(A_3X)_{2/c3}(A_6B_2X_6)_{1/c6}(B_{21}X_{36})_{1/c0}$, está determinada por la de cada una de las subestructuras y por las razones entre los volúmenes de las subceldas unidad. Una forma equivalente de expresar la composición es: $A_{6c0(1/c3+1/c6)}B_{21+2c0/c6}X_{36+c0(2/c3+6/c6)}$. Para la fase $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ sería: $A_{8.634}B_{22.221}X_{41.320} = A_{0.777}B_2X_{3.719}$, que responde a una fórmula general $A_{1-p}B_2X_{4-p}$, en un modelo sin vacantes en la subred A_3X . La discrepancia entre los datos subyace según nuestras observaciones en la subred de los túneles trigonales, la cual muestra un alto grado de desorden a lo largo de la dirección de los túneles (líneas difusas anchas a lo largo de c^*) una casi nula correlación lateral (líneas difusas homogéneas) y, lo más importante, dos tipos de cadenas que pueden tener diferente composición.

En conclusión, el caso real desvelado por la microscopía electrónica de transmisión es incluso más complicado que el modelo propuesto por Jellinek. Hemos observado desorden entre las columnas, tanto hexagonales como trigonales, así como la existencia de dos tipos de estructuras trigonales diferentes.

3.1.3 Difracción de Rayos X

Los parámetros de la celda unidad del armazón $\text{Cr}_{21}\text{S}_{36}$ fueron refinados mediante difracción de rayos X de polvo obteniéndose $a_0 = b_0 = 21.407$ (1) Å, $c_0 = 3.476$ (1) Å. Solo se pudieron refinar los parámetros del armazón tridimensional, puesto que las otras dos subestructuras no dan lugar a máximos definidos (salvo las reflexiones $hki0$, que son comunes a las tres subestructuras) sino a intensidad difractada difusa, que no se pudo detectar por difracción de rayos X de polvo. Los parámetros c de las subestructuras que ocupan los túneles se han obtenido a partir de los diagramas SAED: $c_0 = 3.42$ Å; $c_3 = 3.98$ Å; $c_6 = 5.62$ Å.

A partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal se ha reconstruido la red recíproca de esta fase, mostrándose varias secciones de dicho espacio en la Fig. 3.1.9. Cabe destacar que se observan únicamente los planos de intensidad difusa debidos a las columnas hexagonales, además de los máximos nítidos debidos al armazón. Los parámetros refinados para este armazón $\text{Cr}_{21}\text{S}_{36}$ son $a_0 = b_0 = 21.427 (3) \text{ \AA}$, $c_0 = 3.474 (1) \text{ \AA}$.

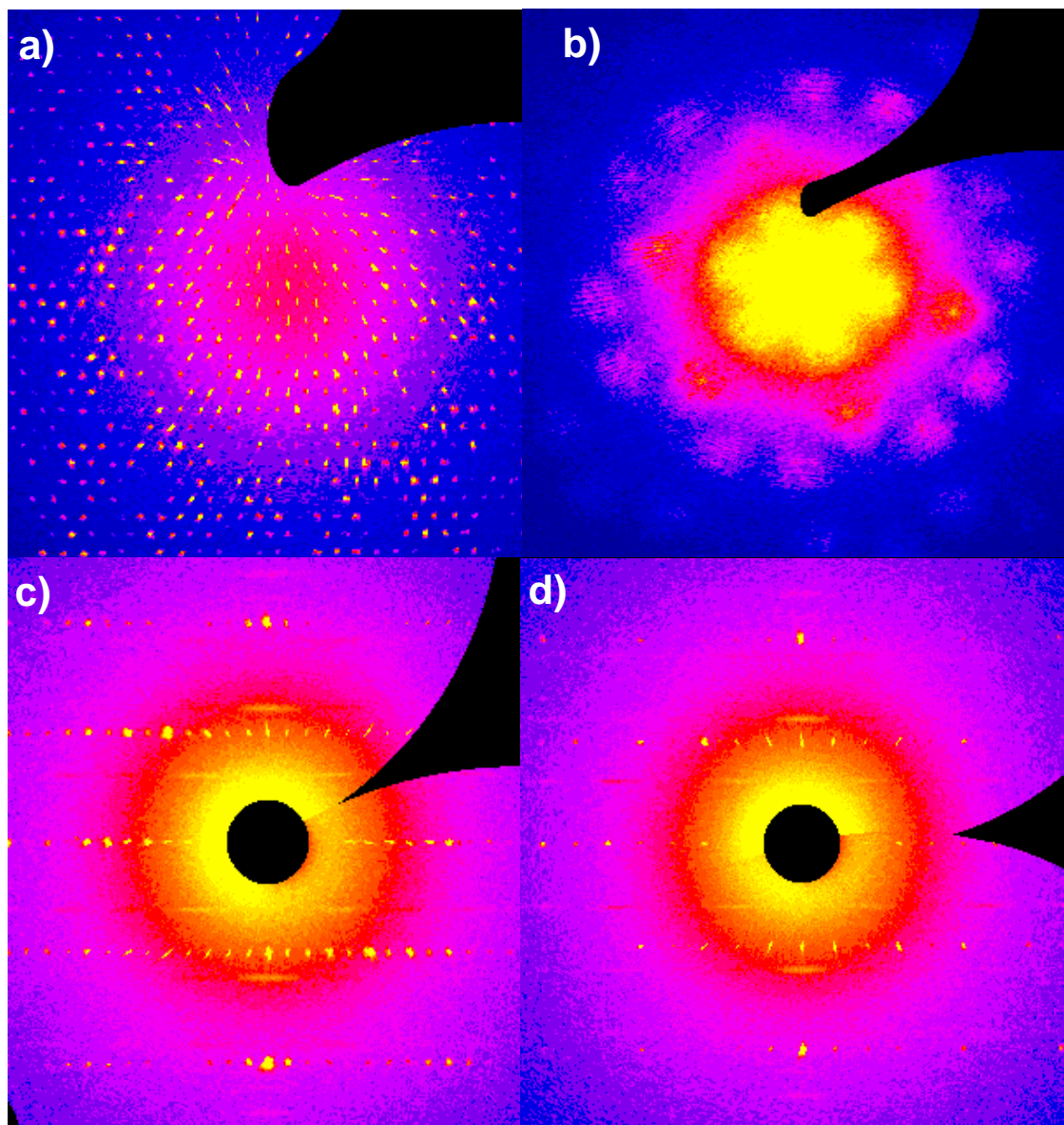


Fig. 3.1.9. Secciones del espacio recíproco de la fase PbCr_2S_4 obtenidas a partir de los datos IPDS de difracción de rayos X de monocristal. **a)** Sección $(h k i 1)_0$. **b)** Sección $(h k i 1)_H = (h k i 0.63)_0$. **c)** Sección $h 0 -h l$. **d)** Sección $h h -2h l$.

3.2 ESTRUCTURAS LAMINARES COMPUESTAS:

3.2.1 SISTEMA Y-Cr-S

En el sistema Y-Cr-S Lafond y col. (1994) han determinado la estructura cristalina de la fase con estructura laminar no-concordante $(Y_{0.93}\square_{0.07}S)_{1.28}CrS_2$ a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal. La estructura es similar a la de la fase prototipo, $(LaS)_{1.20}CrS_2$ (Kato 1977; Otero Díaz y col. 1985; Kato 1990), y se puede describir como el intercrecimiento de dos subestructuras denominadas Q y H . La subred Q , de composición $(Y_{0.93}\square_{0.07}S)$, presenta simetría monoclinica, grupo espacial $C2/m$ y parámetros $a_Q = 5.409$ (7) Å, $b_Q = 5.788$ (3) Å, $c_Q = 10.70$ (4) Å, $\alpha = 95.54^\circ$ (3). La subred H , de composición (CrS_2) , tiene simetría monoclinica y grupo espacial $C2/m$, las dimensiones de su celda unidad son: $a_H = 3.460$ (2) Å, $b_H = 5.787$ (2) Å, $c_H = 10.699$ (3) Å, $\alpha = 95.54^\circ$ (3). Así pues, el valor de $(I+\delta) = 2 \cdot a_H / a_Q = 1.28$ es irracional pero próximo a $2 \times 9/14 = 1.286$.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microanálisis de Rayos X (XEDS)

Durante el estudio por TEM de este sistema, se observó una fase con estructura ortorrómbica y composición YCr_3S_6 que se describe al final de este capítulo (Gómez-Herrero y col. 2001). Además, en menor proporción se ha encontrado otra fase con cristales de morfología laminar cuyo estudio se describe en el presente capítulo.

En la Fig. 3.2.1.a) se presenta un diagrama de SAED típico de estos cristales orientado con el haz de electrones a lo largo de la dirección $[001]$, es decir, a lo largo de la dirección de apilamiento de las láminas. En este diagrama se pueden ver con claridad dos subredes de reflexiones principales, pseudotetragonal (Q) y pseudohexagonal (H), las subceldas correspondientes se han marcado en el diagrama. Las reflexiones de las subceldas Q y H coinciden a lo largo de c (dirección de apilamiento de las láminas) y de b , pero no concuerdan ("misfit") a lo largo de a . El coeficiente $(I+\delta)$ medido en este diagrama a partir de la relación $2a_H/a_Q$ es de 1.28, que para un apilamiento $\cdots QH \cdots$ corresponde a una composición $(YS)_{1.28}(CrS_2)$ y es próximo al valor de 1.30 obtenido para el compuesto $Er_{1.3}CrS_{3.3}$ (Landa-Cánovas y col. 1993).

En el diagrama SAED de la Fig. 3.2.1.b) se puede observar que los ángulos γ_H^* y γ_Q^* son ligeramente diferentes de 90° ; además, los ejes a_H^* y a_Q^* divergen levemente, es decir, no son paralelos. Así pues, no es sorprendente que la mayoría de los cristales observados

presenten maclas en la subred Q . Dichas maclas producen parejas de máximos de difracción que son fácilmente observables para altos valores de espaciados recíprocos y se han marcado con flechas en la Fig. 3.2.1.b).

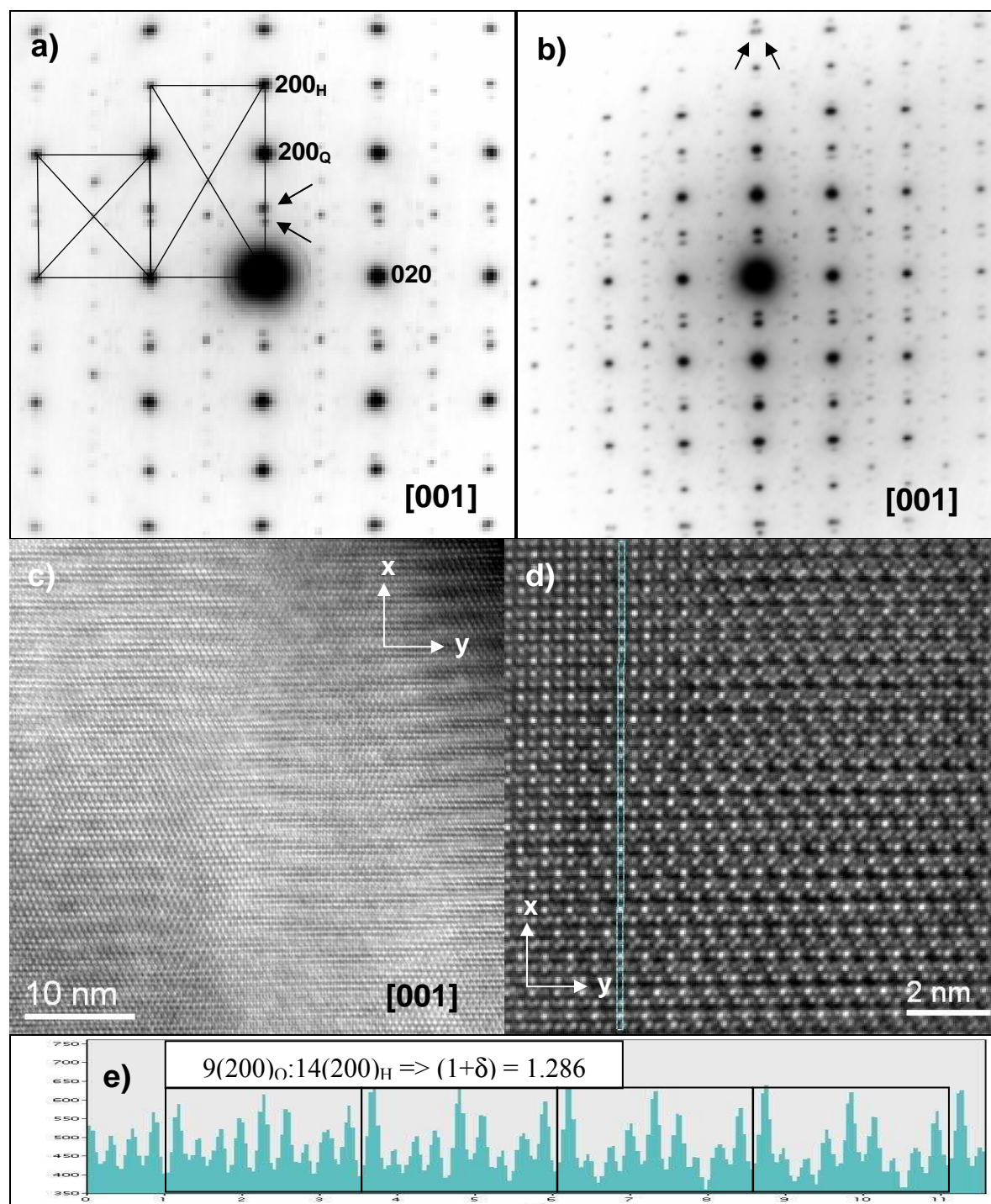


Fig. 3.2.1.a) Diagrama SAED de un cristal orientado a lo largo del eje de zona $[001]$ mostrando dos subredes de máximos de difracción. Se han señalado las celdillas unidad de las dos subredes centradas. **b)** Diagrama SAED de otro cristal en igual orientación mostrando el desdoblamiento de las reflexiones de la subred Q a lo largo de a^* debido a la presencia de maclas, las flechas señalan las reflexiones 600_Q . **c)** Imagen TEM tomada con el haz de electrones a lo largo de la dirección $[001]$ del cristal maclado mostrado en **b)**. **d)** Imagen HRTEM tomada con el haz de electrones a lo largo de la dirección $[001]$, el rectángulo vertical indica la dirección (a) a lo largo de la cual se ha obtenido el perfil de intensidades mostrado en **e)**.

Las imágenes de alta resolución de estas fases son complejas y en ocasiones difíciles de interpretar ya que el contraste puede estar dominado por una u otra subred en función de la orientación del cristal, de su espesor y del valor de desenfoque de la lente objetivo entre otros factores. Además muchos MLC son sensibles al haz de electrones y sufren daños por irradiación durante su estudio en el microscopio, en particular al adquirir imágenes HRTEM, por lo que en ocasiones hay que recurrir al filtrado de las imágenes para reducir el ruido presente en las mismas. En la imagen mostrada en la Fig. 3.2.1.c) (correspondiente al cristal maclado que aparece en la Fig. 3.2.1.b)), pueden apreciarse con claridad franjas onduladas con un periodo de repetición de unos 24.3 Å que concuerda con el periodo de coincidencia de las dos subredes Q y H , la ondulación se debe a la presencia de maclas en la celda Q . En la imagen de alta resolución de la Fig. 3.2.1.d) (filtrada con un filtro tipo Wiener) se ha obtenido el perfil de intensidades a lo largo de la dirección de no coincidencia que se muestra en la Fig. 3.2.1.e). En esta figura se pueden identificar los espaciados de la subcelda Q (que es la que domina el contraste de la micrografía) con una periodicidad total que corresponde a 9 veces el espaciado 200_Q , obteniéndose la celda de coincidencia $9Q:14H$, que corresponde a un valor de $(1+\delta)$ de 1.286, muy similar al obtenido a partir de los diagramas de SAED.

En la Fig. 3.2.2.a) se muestra el diagrama SAED de un cristal orientado en el eje de zona [100]. El espaciado de las reflexiones 00ℓ (10.8 Å) es compatible únicamente con una secuencia de apilamiento $\cdots QH\cdots$. Obsérvese que el eje c^* forma un ángulo de aproximadamente 84° con respecto al eje b^* , por lo que la simetría de las dos subredes es triclinica. En la imagen HRTEM de la Fig. 3.2.2.b) se puede ver el apilamiento ordenado de los dos tipos de láminas. En la Fig. 3.2.2.c) se muestra el diagrama SAED de un cristal orientado en el eje de zona [010]. El diagrama está formado por dos subredes de máximos principales de difracción (Q y H) e hileras de reflexiones satélites muy débiles señaladas por puntas de flecha; los vectores de modulación de las subredes son: $\mathbf{q}_Q = \mathbf{a}_H^* = \alpha \mathbf{a}_Q^* + \beta \mathbf{b}^* + \gamma \mathbf{c}^* \sim 1.56 \mathbf{a}_Q^*$; $\mathbf{q}_H = \mathbf{a}_Q^* = \alpha' \mathbf{a}_H^* + \beta' \mathbf{b}^* + \gamma' \mathbf{c}^* \sim 0.64 \mathbf{a}_H^*$. El eje c^* -común a ambas subredes- no es ortogonal con los ejes \mathbf{a}_Q^* y \mathbf{a}_H^* , que son además ligeramente divergentes. Las celdas unidad de las dos subredes, obtenidas a partir de los diagramas SAED e imágenes HRTEM, se han recogido en la Tabla 3.2.1.

De acuerdo con los parámetros cristalográficos recogidos en la Tabla 3.2.1 y con los resultados de los análisis XEDS (véase la Tabla 3.2.2) la fórmula ideal puede expresarse como $(YS)_{1.28}(CrS_2)$. Para los datos de XEDS se han utilizado como patrones $LaCrS_3$ y la fase YCr_3S_6 .

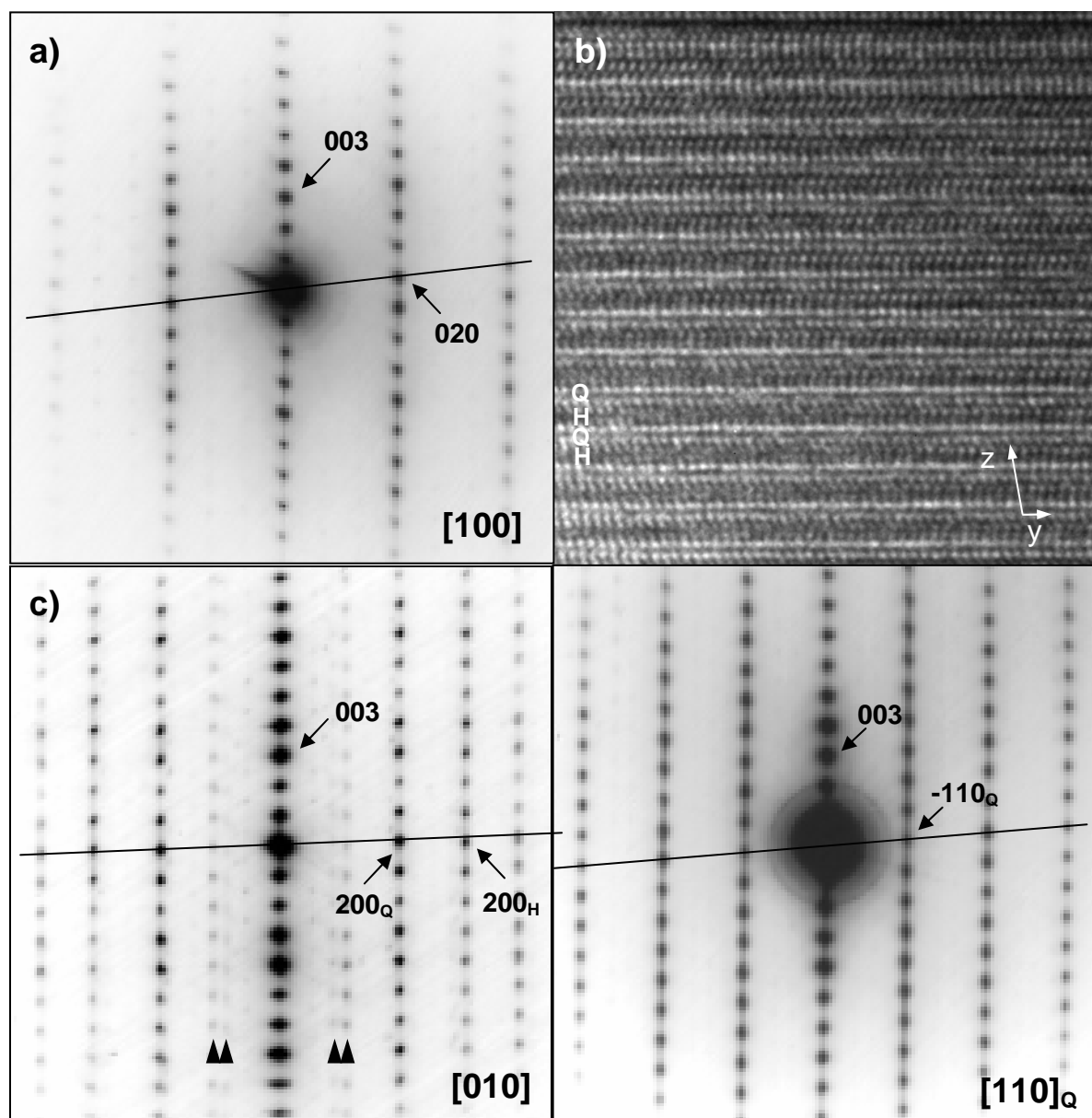


Fig. 3.2.2.a) Diagrama SAED de un cristal orientado a lo largo del eje de zona $[100]$. **b)** Imagen HRTEM mostrando el apilamiento ordenado de capas Q y H. **c)** Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]$ mostrando dos subredes de máximos de difracción.

$(YS)_{1.28}CrS_2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	5.39	5.89	10.87	96.0	92.0	90.3
Subcelda H	3.46	5.88	10.86	96.0	90.8	90.2

Tabla 3.2.1. Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q (YS) y H (CrS_2) obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

	$\langle \%Y \rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle \%Cr \rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle \%S \rangle_{\text{XEDS}}$	$\%Y_{\text{crist}}$	$\%Cr_{\text{crist}}$	$\%S_{\text{crist}}$
at. %	23 (1)	18.7 (8)	58.3 (9)	23.02	17.99	58.99

Tabla 3.2.2. Datos de la composición de la fase $(YS)_{1.28}CrS_2$. A la izquierda se recogen los datos obtenidos por XEDS y a la derecha la composición obtenida a partir del modelo cristalográfico de la estructura.

A continuación se incluye una copia del trabajo correspondiente al estudio mediante TEM del sulfuro de composición $YCr_3S_6 = Y_{1-x}\square_xCr_2S_4$, $x \sim 1/3$, que presenta una superestructura derivada de una estructura base tipo **CaFe₂O₄**.

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF $\text{Y}_{1-x}\text{□}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $x \sim 1/3$ PHASE

A. Gómez-Herrero^a, A. R. Landa-Cánovas^a, A. W. S. Johnson^b and L. C. Otero-Díaz^{a,c}

^a *CME Luis Bru, Univ. Complutense de Madrid, Madrid, E-28040, Spain*

^b *Electron Microscope Centre, Univ. of Western Australia, Perth, Australia,*

^c *Dpto. Química Inorgánica, Fac. CC. Químicas, Univ. Complutense de Madrid, Madrid, E-28040, Spain*

Abstract.

A preliminary transmission electron microscopy study of the YCr_3S_6 phase has been performed. The compound crystallises with an orthorhombic average structure, space group $Pmn2_1$, $a = 3.485(2) \text{ \AA}$, $b = 10.847(3) \text{ \AA}$, $c = 12.701(3) \text{ \AA}$. The average crystal structure can be related to the **CaFe_2O_4 -type**. In addition, the electron diffraction patterns show a threefold superstructure along the a axis due to an ordered occupancy of the trigonal prismatic environment position by the yttrium atoms. In some cases it has been found that the modulation is slightly incommensurate. The presence of disorder giving rise to layers of diffuse intensity perpendicular to a^* is related to the electron beam interaction as well as changes in the phase of the structure modulation.

© 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: transmission electron microscopy, crystal structure and symmetry, order-disorder effects.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00992-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00992-6)

3.2.2 SISTEMA Pb-Cr-S-I

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microanálisis de Rayos X (XEDS)

Durante el estudio mediante TEM del sistema Pb-Cr-S se observaron dos fases diferentes con estructura modulada compuesta. La primera -de composición $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ - es la fase mayoritaria de la muestra y presenta una estructura columnar que se ha descrito en el capítulo 3.1. La segunda -como se ha determinado en este estudio- tiene composición $\sim\text{PbCr}(\text{S}_{1-x}\text{I}_x)_3$ y se ha formado durante el transporte al extremo más frío de la ampolla. Tiene una estructura laminar no concordante que será descrita en el presente capítulo y que constituye una novedad, ya que hasta ahora solo se han descrito MLC de tipo $M\text{CrS}_3$ en los que M es una tierra rara o bismuto.

La imagen TEM a bajos aumentos de la Fig. 3.2.3.a) muestra un cristal de morfología laminar. Los análisis XEDS muestran que -además de plomo, cromo y azufre- el yodo es un componente principal de este tipo de cristales (véase la Fig. 3.2.3.b)). Sin embargo, si nos basamos en las fases con estructura laminar no concordante que se conocen en otros sistemas, para el caso del sistema Pb-Cr-S la subred Q debería estar formada por láminas de composición PbS y la subred H por láminas de composición CrS_2 . En la Fig. 3.2.4.a) se muestra el diagrama SAED de un cristal laminar orientado a lo largo del eje de zona $[001]$. El diagrama -característico de una estructura laminar no concordante- se puede interpretar por dos subredes de máximos de difracción principales (Q y H) y máximos satélites de menor intensidad que aparecen a lo largo de la dirección de no concordancia a^* y que están originados por la mutua modulación de las dos subredes. Se han indicado los índices de Miller de las reflexiones más intensas pertenecientes a las dos subceldas Q y H . El desajuste medido en los diagramas SAED es de $(I+\delta) \sim 1.10$. Se ha observado que las correspondientes imágenes HRTEM tienen mucho ruido debido al daño por irradiación que sufren los cristales durante su observación, por lo que se ha empleado un filtro Wiener para eliminar parte del ruido (véase la Fig. 3.2.4.b).

El diagrama SAED de la Fig. 3.2.5.a) se ha tomado con el haz de electrones a lo largo de la dirección $[100]$ y muestra un espaciado de 11.9 \AA a lo largo de la dirección de apilamiento de las láminas. Este valor del espaciado, pese a que solo puede corresponder a una secuencia apilamiento de las láminas $\cdots QH \cdots$, es demasiado alto para un sulfuro de tipo

$(\text{PbS})_{1+\delta}(\text{CrS}_2)$, pero se puede justificar por la presencia de yodo en la estructura de modo que parte del azufre es sustituido por yodo en una o en ambas subredes ya que el radio iónico del I^- (2.20 \AA) es mayor que el del S^{2-} (1.80 \AA) (Shannon, 1976). A partir de los diagramas SAED se observa que el centraje de las subredes Q y H es tipo C . Por otra parte, las dimensiones de la subred Q son mayores que las que corresponderían a una capa con estructura tipo NaCl de dos átomos de espesor y composición PbS, mientras que la capa CrS_2 tiene dimensiones similares a las de otros sulfuros tipo $(\text{MS})_{1+\delta}\text{CrS}_2$ (véase la Tabla 3.2.3). Por tanto, el yodo parece estar sustituyendo al azufre en la subred Q . De acuerdo con el valor de $(1+\delta)$ y con los resultados de los análisis XEDS (véase la Tabla 3.2.4) la fórmula ideal puede expresarse como $[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]_{1.10}[\text{CrS}_2]$. Para los datos de XEDS se han utilizado como patrones PbS, PbI_2 y LaCrS_3 .

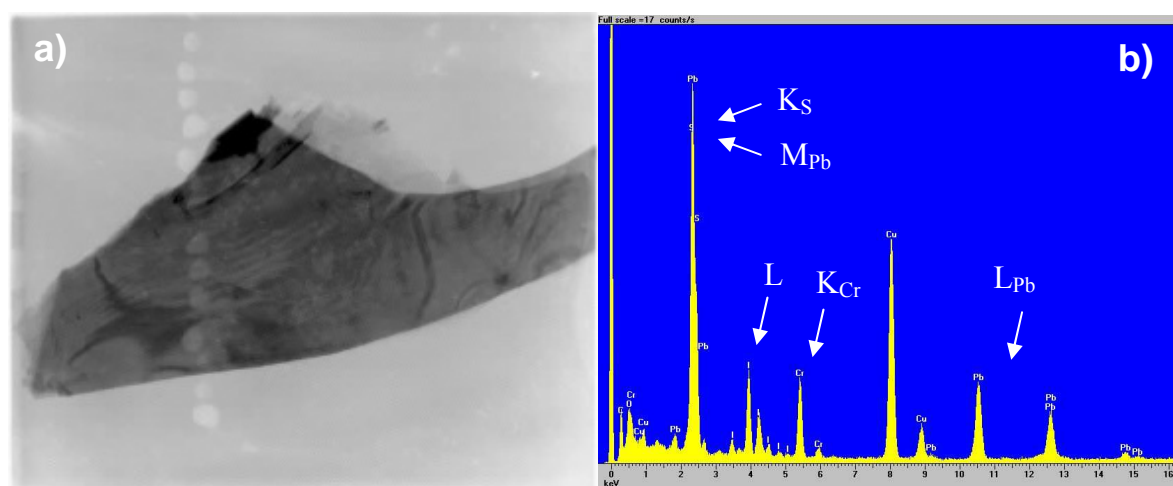


Fig. 3.2.3.a) Imagen a bajos aumentos de un cristal de la fase laminar. **b)** Espectro XEDS del mismo cristal.

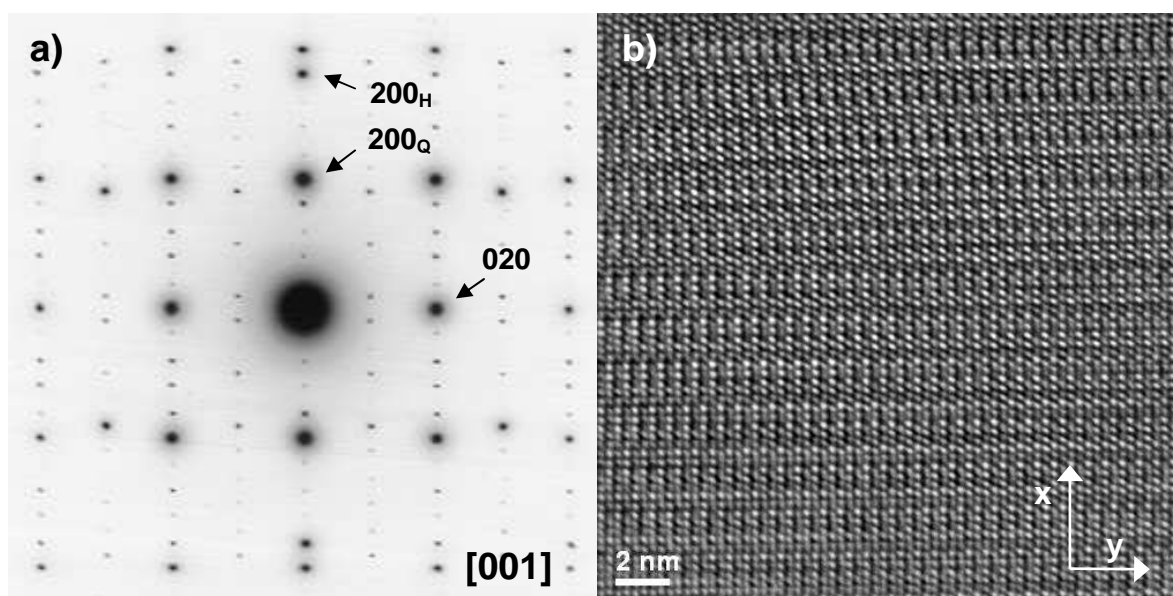


Fig. 3.2.4.a) Diagrama SAED mostrando las dos subredes de máximos de difracción principales y satélites de menor intensidad. **b)** Imagen HRTEM del mismo cristal.

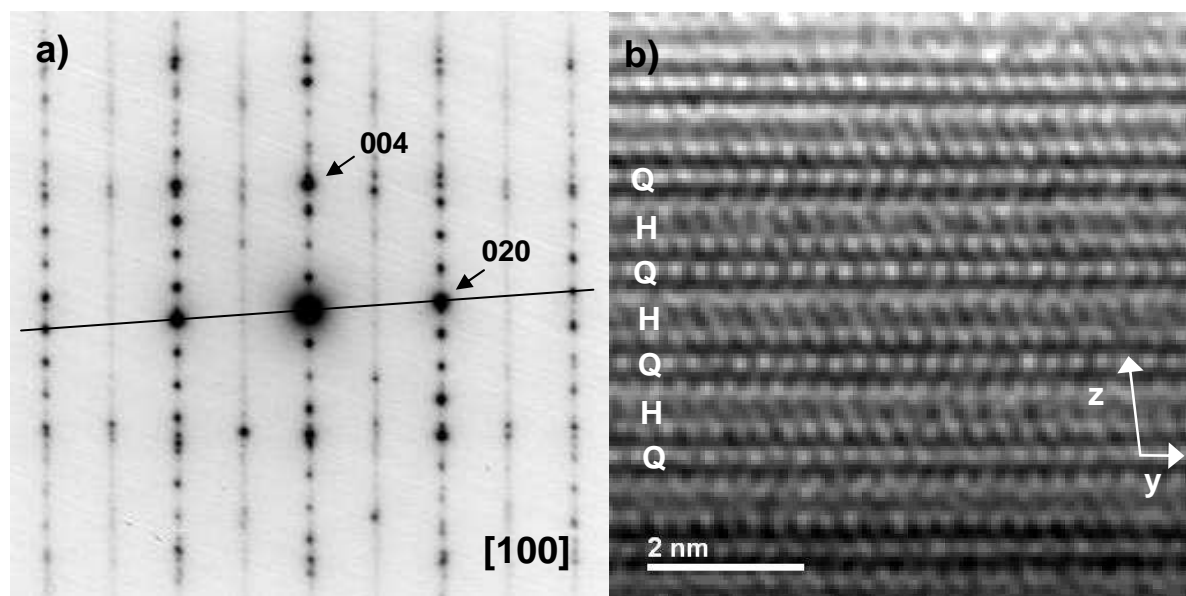


Fig. 3.2.5.a) Diagrama SAED de un cristal a lo largo del eje de zona [100]. **b)** Imagen HRTEM del mismo cristal mostrando el apilamiento ordenado de las capas Q y H.

$[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]_{1.10}[\text{CrS}_2]$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	6.30	6.13	11.96	95.3	90.0	90.0
Subcelda H	3.48	6.13	11.96	95.3	90.0	90.0

Tabla 3.2.3 Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q $[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]$ y H (CrS_2) obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

	$\langle\%\text{Pb}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{Cr}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{S}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{I}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\%\text{Pb}_{\text{crist}}$	$\%\text{Cr}_{\text{crist}}$	$\%\text{S}_{\text{crist}}$	$\%\text{I}_{\text{crist}}$
at. %	21.4 (7)	19.6(3)	40.5 (4)	18.5 (6)	21.15	19.23	40.58	19.04

Tabla 3.2.4 Datos de la composición de la fase $[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]_{1.10}[\text{CrS}_2]$. A la izquierda se recogen los datos obtenidos por XEDS y a la derecha la composición obtenida a partir del modelo cristalográfico de la estructura propuesta.

Los dos aproximantes semiconmensurables más sencillos a la razón $(I+\delta) \sim 1.10$ medida en los diagramas SAED son: $5(d_{200})_Q \sim 9(d_{200})_H$ ($(I+\delta) \sim 1.111$) y $6(d_{200})_Q \sim 11(d_{200})_H$ ($(I+\delta) \sim 1.091$). Sin embargo, el periodo de la modulación medido en las imágenes (véase la Fig. 3.2.6) coincide -al menos localmente- con el correspondiente a un ajuste $5(d_{200})_Q \sim 9(d_{200})_H$.

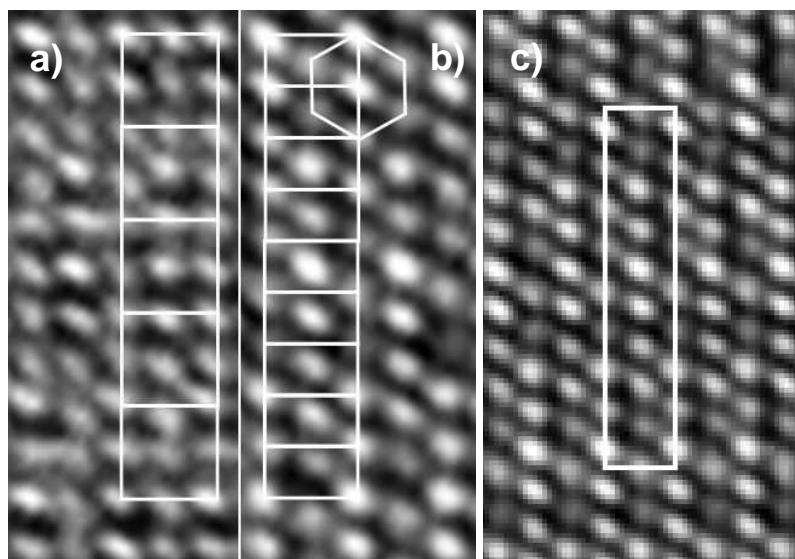


Fig. 3.2.6 Dos zonas no adyacentes y con diferente grosor correspondientes a la misma imagen HRTEM de un cristal del compuesto $[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]_{1.10}[\text{CrS}_2]$ a lo largo del eje de zona $[001]$. En la zona **a)** domina la subred Q y en la zona **b)** domina la subred H . Puede observarse como 5 celdas unidad Q coinciden con 9 celdas unidad H . En la imagen mostrada en **c)** se ha indicado la celda de coincidencia (centrada).

3.2.3 SISTEMA Bi-Cr-S

En el sistema Bi-Cr-S, Lafond y col. (1992) han determinado la estructura cristalina de la fase con estructura laminar no-concordante $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal. La estructura se puede describir, al igual que el prototipo $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ (Kato, 1977; Kato 1990) como el intercrecimiento de dos subestructuras: una subred Q (BiS) que presenta simetría monoclinica, grupo espacial $C2_1/m$ y parámetros $a_Q = 5.582(4) \text{ \AA}$, $b_Q = 5.899(3) \text{ \AA}$, $c_Q = 10.975(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.31^\circ(4)$; y una subred H (CrS_2) que tiene simetría monoclinica y grupo espacial $C2/m$ y cuyos parámetros reticulares son: $a_H = 3.4705(8) \text{ \AA}$, $b_H = 5.904(1) \text{ \AA}$, $c_H = 10.985(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.36^\circ(2)$. Así pues, el valor de desajuste $(1+\delta) = 2 \cdot a_H / a_Q = 1.24$ es irracional pero próximo a $2 \cdot 5/8 = 1.25$.

En la muestra preparada en esta tesis y estudiada por difracción de electrones y HRTEM se ha encontrado una nueva fase, no descrita anteriormente en la bibliografía.

Microscopía Electrónica de Transmisión y Microanálisis de Rayos X

En la Fig. 3.2.7.a) se puede observar la morfología laminar típica de la mayoría de los cristales ternarios presentes en esta muestra. El diagrama SAED mostrado en la la Fig. 3.2.7.b) se puede interpretar como formado por la suma dos subredes de máximos de difracción. La primera -marcada en azul como Q - es pseudo-cuadrada y está maclada, como indica el desdoblamiento de los máximos a lo largo de a^* . La segunda -marcada como H - es pseudo-ortohexagonal y presenta reflexiones satélites que triplican su dimensión a lo largo del eje de coincidencia b_s^* (el subíndice “s” se refiere a supercelda). Se ha marcado la supercelda H en verde. En la imagen de HRTEM mostrada en la Fig. 3.2.7.c) el contraste está dominado por la subred H , se han indicado las dimensiones de la subcelda pseudo-ortohexagonal H y su supercelda. Estos resultados muestran ya una fase laminar de no concordancia diferente a la reportada por Lafond y col. (1992) ya que la discordancia (“*misfit*”) es distinta $(1+\delta) = 1.19$ en nuestro caso frente a 1.24 en la fase reportada por Lafond y col. (1992). Asimismo, observamos una superestructura de orden 3 a lo largo de la dirección conmensurable en la subcelda H , que no ha sido previamente descrita en ninguna fase laminar de no concordancia en éste y otros sistemas.

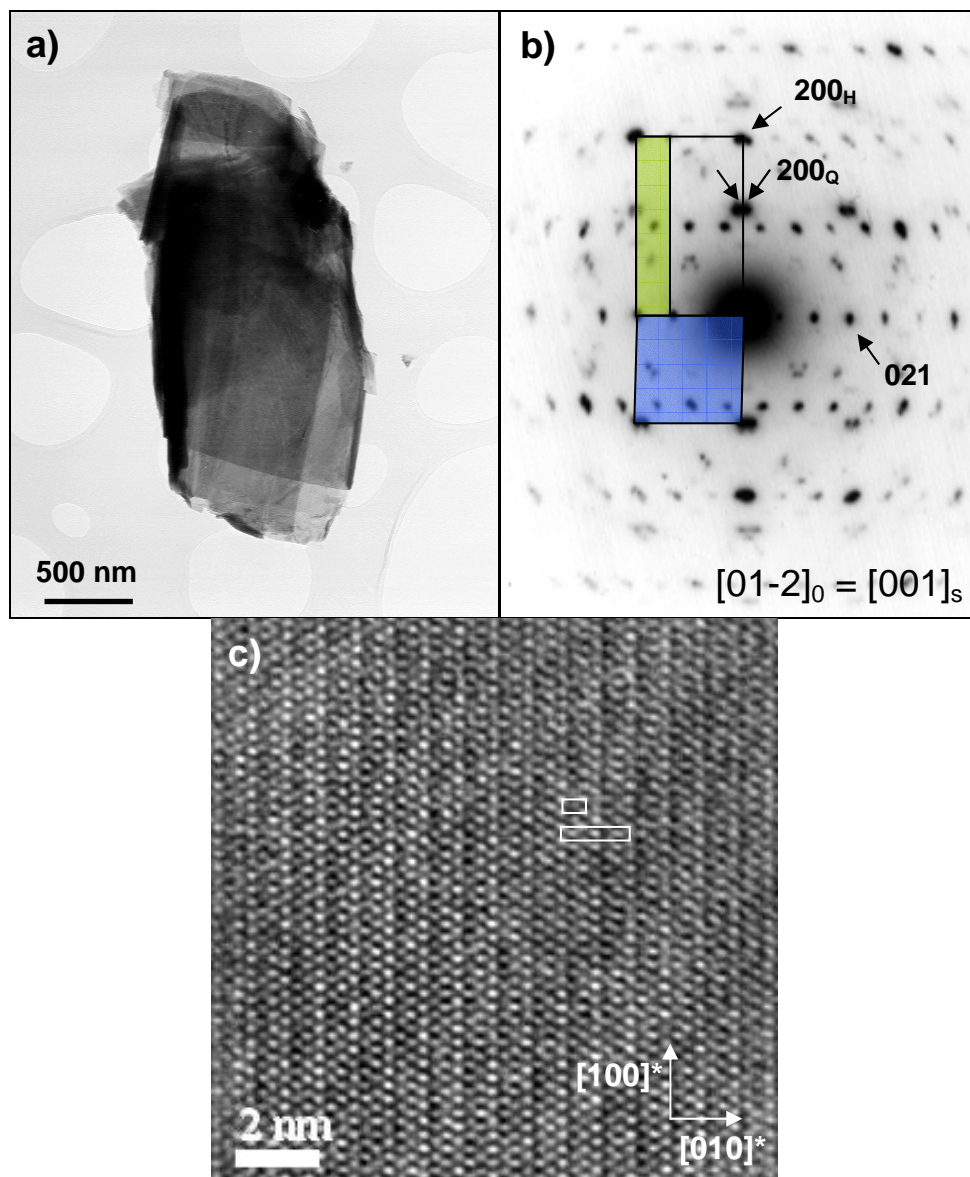


Fig. 3.2.7.a) Imagen a bajos aumentos de un cristal de la fase laminar. **b)** Diagrama SAED de un cristal orientado a lo largo de la dirección $[01-2]_0$ de la subred H básica ($= [001]_s$) mostrando dos subredes de máximos de difracción. Nótese como en la subred H existen reflexiones satélites que triplican el tamaño de la celda a lo largo de la dirección $[021]_0^*$ de la subred H básica. **c)** Imagen HRTEM correspondiente a **b)**, se ha indicado la subcelda y la supercelda de la subestructura H .

Para la exploración completa del espacio recíproco se han preparado secciones transversales del polvo microcristalino embutiéndolo en una resina epoxy y cortando secciones muy delgadas con un ultramicrotomo. En la Fig. 3.2.8.a) se muestra un diagrama SAED de un cristal orientado a lo largo del eje de zona $[100]$, mostrando la periodicidad a lo largo de la dirección de apilamiento c^* , que es de 19.5 \AA , la cual no se corresponde con ninguna de las estructuras de calcogenuros con estructura laminar no concordante de mono o de doble capa reportadas hasta la fecha. Nótese que la fase laminar monocapa descrita por

Lafond y col. (1992) tiene un parámetro c de 10.98 Å y una hipotética fase laminar con dos capas H tendría un parámetro c de aproximadamente 17 Å.

Por otra parte no hemos encontrado en la bibliografía la existencia de MLC con una doble capa CrS_2 . Rouxel y col. (1995) y Cario y col. (1999) explican este comportamiento basándose en la inestabilidad a presión atmosférica de los sulfuros metálicos que contienen Cr^{4+} . La imagen HRTEM de la Fig. 3.2.8.b) muestra un contraste complejo que en una primera aproximación no es fácil de interpretar de manera intuitiva.

Las imágenes HAADF (Fig. 3.2.7.c)) muestran un contraste que es más fácil de interpretar puesto que en estas imágenes la intensidad observada es directamente proporcional al cuadrado del número atómico medio Z de cada columna de átomos, por lo que es posible interpretar intuitivamente estas imágenes asociando los puntos mas brillantes a los átomos más pesados en proyección. Así, lo primero en identificarse son las láminas BiS que son las que tienen el contraste más brillante debido al mayor Z del bismuto. Las láminas H de CrS tendrán un contraste mas oscuro por su menor número atómico promedio y se pueden observar entre las láminas de BiS. Sin embargo, puntos brillantes de gran intensidad aparecen exactamente en medio de estas láminas, justo donde estaría el gap de Van der Waals entre las láminas H . Su intensidad es tan sólo comparable a la de los átomos de bismuto de las láminas Q . Por ello deducimos de una manera directa e inequívoca la presencia de átomos de bismuto intercalados entre las capas H , de composición CrS_2 . A partir de las imágenes HRTEM (véase la Fig. 3.2.8.b)) que ahora si podemos interpretar, y de las imágenes de HAADF (véase la Fig. 3.2.8.c)) obtenidas en esta orientación se ha propuesto un modelo de la estructura que se incluye en la Fig. 3.2.8.d).

La estructura consiste en el intercrecimiento de una doble capa H CrS_2 con estructura tipo CdCl_2 (es decir, con un apilamiento cúbico $A\bar{1}B C\bar{1}A$) y láminas Q de composición BiS de dos átomos de espesor y una estructura tipo NaCl. Entre las capas CrS_2 existe un gap de Van der Waals que es ocupado por átomos de bismuto dando lugar a una superestructura que triplica la celda hexagonal a lo largo de $[010]$. La estequiometría resultante de este modelo sería: $(\text{BiS})_{1.19}[(\text{CrS}_2)\text{-Bi}_{1/3}\text{-(CrS}_2)]$.

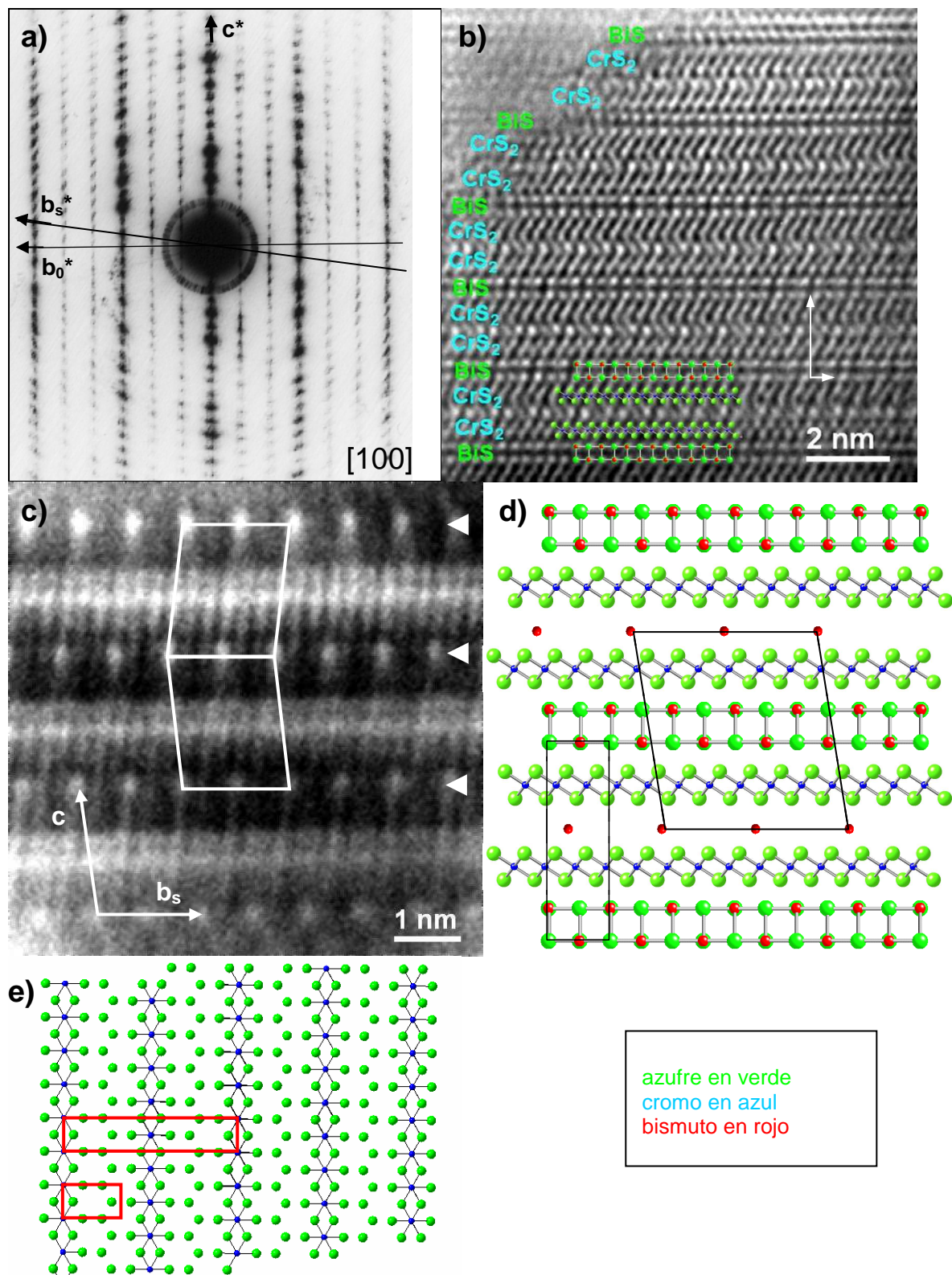


Fig. 3.2.8.a) Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[100]$. El subíndice s indica superestructura. **b)** Imagen correspondiente de HRTEM en donde se han señalado las capas BiS (en verde) y CrS_2 (en azul). Los átomos de bismuto extra se encuentran entre cada dos capas CrS_2 consecutivas. Asimismo, se ha insertado sobre la micrografía un modelo atómico de la estructura. **c)** Imagen HAADF de un cristal en la misma orientación, los planos de bismuto se han marcado por cabezas de flecha. **d)** Proyección a lo largo de la dirección $[100]$ de la estructura. **e)** Modelo correspondiente al ordenamiento de los átomos de bismuto en cada plano situado entre capas de CrS_2 consecutivas, se ha supuesto coordinación de antiprisma trigonal para los átomos de bismuto.

Las dimensiones de las celdas unidad de las dos subredes del compuesto –triclínica y monoclínica respectivamente- obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM están recogidas en la Tabla 3.2.5,

$(\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4)$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	5.82	6.04	19.53	90.7	90	91.7
Subcelda H base	3.46	6.04	19.53	90.7	90	90
Subcelda H super	3.46	18.01	19.71	97.8	90	90

Tabla 3.2.5 Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q (BiS) y H ($\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$) obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

Se han analizado 10 cristales de esta fase mediante XEDS. Para la cuantificación se usaron como patrones Bi_2S_3 , el sulfuro YCr_3S_6 , y la fase con estructura laminar no concordante y composición $(\text{YS})_{1.28}\text{CrS}_2$. Los resultados se recogen en la Tabla 3.2.6. La estequiometría obtenida experimentalmente a partir de estos datos es $\text{Bi}_{17}\text{Cr}_{25}\text{S}_{60}$, que correspondería a una fase laminar $(\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4)$. Se ha incluido en esta tabla la composición correspondiente al modelo obtenido a partir de los datos de SAED y HRTEM.

	$\langle\%\text{Bi}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{Cr}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{S}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\%\text{Bi}_{\text{crist}}$	$\%\text{Cr}_{\text{crist}}$	$\%\text{S}_{\text{crist}}$
at. %	17 (1)	25 (1)	58 (1)	17.5	23.0	59.6

Tabla 3.2.6 Datos de la composición de la fase $(\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4)$. A la izquierda se recogen los datos obtenidos por XEDS y a la derecha la composición obtenida a partir del modelo cristalográfico de la estructura propuesta.

Por otra parte, se ha encontrado desorden intralaminar e interlaminar asociado a los planos de átomos de bismuto intercalados entre capas CrS_2 consecutivas. De hecho, la imagen HAADF-STEM de la Fig. 3.2.8.c) muestra una macla de reflexión paralela al plano (001). En la imagen de la Fig. 3.2.9.a) se observa un cristal en el que los átomos de bismuto están distribuidos en parejas (en proyección). Por otro lado, algunas imágenes muestran una subred de bismutos totalmente desordenada en el gap de Van der Waals entre capas CrS_2 (Fig. 3.2.9.b)), dando lugar a líneas brillantes de intensidad continua en la imagen de HAADF de la Fig. 3.2.9.b). Por HRTEM hemos observado que el desorden intralaminar tiene lugar por fronteras de antifase con vector $1/2 \mathbf{b}_0 = 1/6 \mathbf{b}_S$ que ocurren dentro de una misma lámina (véase la Fig. 3.2.8.c)). Diferentes distribuciones de estas APBs podrían ser la causa de los dos casos previamente expuestos en las Figs. 3.2.9.a-b).

Aunque en la muestra estudiada en esta memoria no se han encontrado cristales aislados de la fase monocapa $(\text{BiS})_{1.24}(\text{CrS}_2)$ preparada por Lafond y col. (1992), sin embargo, hemos observado ocasionalmente intercrecimientos desordenados de dicha fase y de la descrita en esta memoria $((\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4))$, véase la Fig. 3.2.9.d).

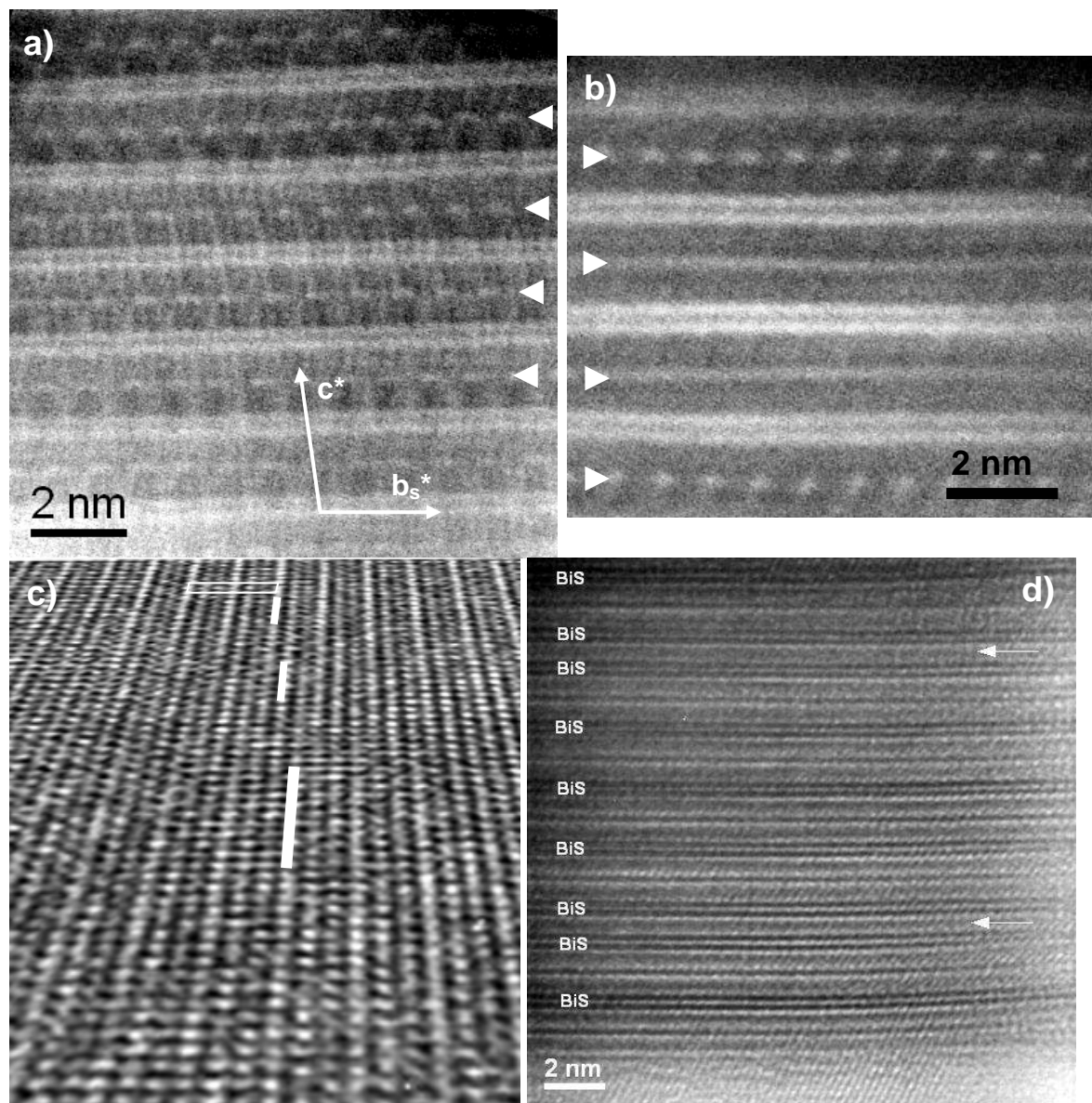


Fig. 3.2.9.a) Imagen HAADF STEM en el eje de zona [100], se observan parejas de puntos en los planos de bismuto marcados por cabezas de flecha. **b)** Imagen HAADF STEM en el eje de zona [100]; en este caso se observan planos continuos (marcados con cabezas de flecha) debido al desorden de los bismutos intersticiales. **c)** Imagen HRTEM de un cristal orientado a lo largo del eje de zona [001], se ha utilizado una vista rasante a fin de que los defectos de frontera de antifase en la superestructura asociada al ordenamiento de átomos de bismuto intersticial se observen con mayor claridad. **d)** Imagen HRTEM mostrando un intercrecimiento desordenado de la fase $(\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4)$ y la fase $(\text{BiS})_{1.24}(\text{CrS}_2)$, esta última indicada por las flechas blancas.

3.2.4 SISTEMA Sb–Nb–S

En el presente sistema se han estudiado mediante TEM cuatro nuevos sulfuros cuyas estructuras cristalinas son del tipo modulado compuesto (o laminar no concordante). Dichas estructuras se pueden describir por diferentes secuencias de apilamiento entre dos tipos de láminas paralelas a (001): *Q*, de simetría pseudo-tetragonal y composición (SbS) y *H*, de simetría pseudo-hexagonal y composición NbS₂. Sus estequiometrías pueden ser formuladas como (SbS)_{1+δ}(NbS₂)_n, siendo $\delta \sim 1.14$ y 1.19 para $n = 1$; $\delta \sim 1.18$ para $n = 2$, y $\delta \sim 1.19$ para $n = 3$. Los análisis mediante XEDS han mostrado una gran dispersión en la composición de los cristales, obteniéndose las composiciones aproximadas SbNbS₃, SbNb₂S₅, SbNb₃S₇ y Nb_{1+ε}S₂ así como valores intermedios. A partir de los diagramas SAED de cristales orientados en el eje de zona [100] se han obtenido las secuencias de apilamiento $\cdots QH \cdots$ para SbNbS₃, $\cdots QHH \cdots$ para SbNb₂S₅ y $\cdots QHHH \cdots$ para SbNb₃S₇. Por otra parte, los diagramas SAED de cristales orientados a lo largo de [001] muestran un ajuste casi conmensurable a lo largo de \mathbf{a}^* entre las dos subredes ($5a_Q^* \sim 3a_H^*$), siendo el eje \mathbf{b}^* común a ambas subceldas. Para $n = 1$ se ha observado también una fase conmensurable con una celda de coincidencia $7a_Q^* \sim 4a_H^*$. Los diagramas SAED de las fases $n = 1$ y $n = 2$ muestran además una modulación que está asociada primariamente a la subestructura *Q*. Las imágenes HRTEM muestran cristales con secuencias de apilamiento periódicas pero también se han observado intercrecimientos desordenados de los diferentes miembros $n = 1, 2, 3$, etc; además, la mayoría de los cristales presenta defectos tales como maclas (variantes orientacionales) y faltas de apilamiento.

TEM STUDY OF THE $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$, ($n = 1, 2, 3$; $\delta \sim 1.14, 1.20$) MISFIT LAYER PHASES

A. Gómez-Herrero^{1*}, A.R. Landa-Cánovas², L.C. Otero-Díaz³

1. ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, Madrid, Spain.
2. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco E-28049 Madrid, Spain.
3. Dpto. Química Inorgánica, Fac. CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, Madrid, Spain.

* To whom correspondence should be addressed

e-mail: adriangh@pdi.ucm.es

Abstract

In the Sb-Nb-S system four new misfit layer phases have been found and carefully investigated via Transmission Electron Microscopy (TEM). Their structures are of composite modulated structure type with stoichiometries that can be formulated as $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$; for $n = 1$, $\delta \sim 1.14$ and 1.19 ; for $n = 2$, $\delta \sim 1.18$ and for $n = 3$, $\delta \sim 1.19$. Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns show an almost commensurate fit between the pseudo-tetragonal (SbS) and the pseudo-orthohexagonal $(\text{NbS}_2)_n$ subcells along the misfit direction **a**, with $3(\text{SbS}) \approx 5(\text{NbS}_2)$, being **b** the same for both sub-lattices and **c** the stacking direction. For $n = 1$, a commensurate phase with $4a_{\text{SbS}} = 7a_{\text{NbS}_2}$ has also been observed. In addition to the characteristic misfit and associated modulation of the two sub-structures, a second modulation is also present which appears to be primarily associated with the (SbS) sub-structure of both the $n = 1$ and $n = 2$ phases. High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images show ordered stacking sequences between the (SbS) and $(\text{NbS}_2)_n$ lamellae for each of the four phases. In some cases, however, disordered intergrowths were also occasionally found. Most of the crystals showed different kinds of twinning defects on quite a fine scale. Many crystals showed curled up edges. In some cases the lamellar crystals were entirely folded giving rise to similar diffraction patterns as found for cylindrical crystals.

Key words

Misfit layer chalcogenides (MLC), modulated structures, ternary sulphides, transmission electron microscopy (TEM).

1. Introduction

Over 100 different members of the family of misfit layered chalcogenides (MLC) have now been reported, including many minerals as well as synthetic phases. The extremely complex structures in the cylindrite-franckeite homologous series, lengenbachite, cannizarite and nagyagite, are examples of the mineral members of this family [1, 2] while the synthetic members of the family have general stoichiometry $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_n$ (A = Rare Earth, Sn, Pb, Sb, Bi; B = Ti, V, Cr, Nb, Ta; X = S, Se). Synthetic compounds of this type have been extensively studied over recent years (see, for example, the review papers in refs. 1 - 11).

The structure of these compounds is built up by the periodic stacking of two, in general, mutually incommensurable sub-structures. The first sub-structure, the so-called Q sub-structure, is formed by two atom thick (AX) layers of edge-shared $\{AX_5\}$ square pyramids forming a $\{100\}$ slab of *NaCl*-type structure with pseudo-tetragonal symmetry. The second sub-structure, the so-called H sub-structure, is formed by n , three atom thick, (BX_2) layers made up of edge-connected $\{AX_6\}$ polyhedra resembling a portion of the structure of the parent transition metal dichalcogenide (TMD). In the case of B = Ti, V and Cr the (BX_2) layers are made up of edge-sharing $[BX_6]$ octahedra (like in one octahedra thick $\{111\}$ slice of *NaCl*-type structure) and for B = Nb and Ta, of edge-sharing $[BX_6]$ trigonal prisms, in both cases with pseudo-orthohexagonal symmetry. The two layered sub-structures are regularly interleaved, with n (BX_2) layers between consecutive (AX) layers (see *e.g.* **Fig. 1**). The prototype phase for this type of misfit layer chalcogenides is the monolayer ($n = 1$) $\text{La}_{1.2}\text{CrS}_{3.2}$ [12, 13, 14].

The basic Q and H sub-lattices are defined by their own basis vectors. The a and b axes are coplanar with the layers while the c axis is defined along the stacking direction. The magnitude of c is directly related to the particular stacking sequence (i.e., to the value of n , see **Fig. 1**). For each sub-structure there are two possible types of stacking related with the presence or absence of a periodic lattice shift $b/2$ between consecutive (AX) and/or $(BX_2)_n$ slabs [3]. If there is no shift the corresponding lattice is C -centered with $c \sim 11\text{-}12$ Å for $n = 1$, $c \sim 17\text{-}19$ Å for $n = 2$ and $c \sim 23\text{-}25$ Å for $n = 3$. A periodic shift of $b/2$ will lead to an F -centered sublattice with a doubled c axis.

The misfit between the two substructures along the a direction then determines the value of δ in the above stoichiometric formula: $(1+\delta)/n = (Z_Q V_H)/(Z_H V_Q)$, where Z_i is the unit cell content of the sublattice i and V_i its corresponding unit cell volume. An ideal undistorted composite structure would then consist of a (BX_2) substructure with hexagonal symmetry and

an (AX) substructure with tetragonal symmetry: $\mathbf{a}_Q = \sqrt{3} \mathbf{a}_H \perp \mathbf{b}_Q = \mathbf{b}_H \perp \mathbf{c}_Q = m \mathbf{c}_H$ ($m = 1/2, 1$ or 2 depending on the type of centering of the corresponding sub-lattice), $Z_Q \cdot c_H = 2Z_H \cdot c_Q$ then¹: $(1+\delta) = 2a_H/a_Q = 1.155$. To the best of our knowledge, there have been reported compounds with $(1+\delta)$ in the range between 1.07 [15] and 1.30 [16].

For the compounds with $n > 1$, there is a Van der Waals (VdW) gap between the (BX_2) layers which can be occupied by ϵ interstitial B atoms (for $n = 1$ there is no VdW gap and hence $\epsilon = 0$). As also happens in the TMD's, the (BX_2) sandwiches can be stacked in different ways giving rise to the possibility of polytypism in the H substructure [8]. This seems to be an important fact in relation to the superconducting properties reported for the Nb or Ta derivatives [9] (for $n = 2$ or 3 only the compounds with $2H-MX_2$ stacking show superconductivity, with T_c values below 10 K).

Some of the lead, bismuth and/or antimony chalcogenides have found applications as semiconductors, photoconductors or photodiodes (optoelectronic devices) (see for example [17]). Likewise, alloys based on Sb or Bi selenides or tellurides are thermoelectric materials and have been used for thermoelectric applications for the past 30 years [18]. In addition, Hicks and Dresselhaus [19] showed the potential of increasing the thermoelectric figure of merit of a material when it is prepared not as a bulk material, but in the form of a nanolayer or nanowire. Therefore, the tuning of the electrical and thermal conductivity by changing the composition or the stacking sequence in the large family of MLC chalcogenides opens new possibilities in the design of new thermoelectric materials.

More recently, the synthesis and structure determination of several misfit layered ternary oxides, (mainly with a $[\text{CoO}_2]$ H -sublattice) has been reported [20]. The complex oxides based on CoO_2 layers appear to be excellent candidates for potential thermoelectric applications [20].

The purpose of this paper is to report four new MLC phases found in the Sb-Nb-S system along with the partial characterization of these phases via TEM and associated techniques. Their chemical compositions are determined and their unit cell substructure parameters refined from powder XRD data.

¹ Since $V = a \cdot b \cdot c (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$ in the case of sub-lattices with parallel basic vectors, then $(1+\delta) = 2 \cdot (a \cdot b \cdot c)_H / (a \cdot b \cdot c)_Q$

2. Experimental Methods

2.1. Sample Preparation

A sample with nominal composition SbNb_2S_5 was prepared. Stoichiometric amounts of Sb_2S_3 (5N), Nb (4N, packed in Argon) and S (5N) (10 % excess) were placed in a silica tube (40 cm in length and 11 mm internal diameter). The handling of the reactants was carried out in a dry box to avoid the passivation of the very reactive niobium powder. Subsequently the silica tube was evacuated ($p \sim 10^{-4}$ torr) and sealed. After 40 days of heating at 1198 K a mixture of a microcrystalline powder and lamellar crystals was obtained in the ampoule, both products were gray in color and showed metallic luster.

2.2. Techniques

The samples for (TEM) studies were ultrasonically dispersed in n-butanol and then deposited onto copper grids coated with holey carbon support films. Cross-sections for TEM studies were prepared from powders embedded in epoxy resin by cutting slices with an ultramicrotome. Due to the typical lamellar morphology of the samples, this was no easy task. The average thickness was 60 nm.

A JEOL JEM 2000 FX microscope equipped with a LINK ISIS 300 X-ray microanalysis system was used for the acquisition of the largest part of the Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns as well as for the elemental analysis by X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (XEDS); Sb_2S_3 and 2H-NbS_2 were used as analytical standards. High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images were acquired in a JEM 4000 EX microscope ($C_s = 1.2\text{mm}$) equipped with a Gatan 794 MSC CCD camera.

Powder X-ray Diffraction (XRD) patterns were collected in a Philips PW 3050 diffractometer with CuK_α radiation using Si (5N, NBS) as an internal standard.

Results and discussion

Gotoh et al. [21] first reported the preparation of Sb-containing MLC's in the Sb-Nb-S system. From a few strong 00ℓ reflections observed in the powder X-Ray Diffraction data of their samples they calculated the periodic length along the layer stacking direction. In their Sb-Nb-S sample, they found one phase with a stacking c parameter of 17.31 Å. Its composition was determined to be $(\text{SbS})_n(\text{NbS}_2)_2$. Espinós et al. [22] subsequently reported an $(\text{SbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)$ MLC, with two constituent subcells of triclinic symmetry and unit cell parameters as follows: $a_Q \approx 5.94$ Å, $a_H \approx 3.437$ Å, $b_Q \approx 6.00$ Å, $b_H \approx 5.90$ Å, $c_Q \approx 11.429$ Å, $c_H \approx 11.62$ Å, $\alpha_Q \approx 84.8^\circ$, $\alpha_H \approx 84.1^\circ$, $\beta_Q \approx 86.0$, $\beta_H \approx 79.3^\circ$, $\gamma_Q \approx 83.7^\circ$, $\gamma_H \approx 89.4$.

Also of relevance to the present contribution is the structure determination of the phases $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)$ and $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)_2$ by single crystal X-ray diffraction using a (3+2) dimensional superspace approach [23, 24]. These two new MLC's reported, apart from the usual misfit modulation, present an additional intrinsic modulation of the (SbS) layers along the $[110]^*$ direction due to the presence of a complex arrangement of antiphase boundaries.

In our study of the Sb-Nb-S system, the structural characterization of microcrystalline samples by powder X-ray diffraction is hampered by the intrinsic preferential orientation of the crystals obtained. In addition, different phases with closely related structures coexist in the samples producing peak overlap and very complex diffraction patterns. In such cases, when it is not possible to use single crystal X-ray diffraction, TEM helps enormously to clarify the basic crystallography of the systems and qualitatively identify the various phases obtained via the complementary use of SAED, HRTEM and X-ray microanalysis techniques. Once the various phases present have been identified in this manner and their approximate unit cell parameters obtained, powder X-ray refinement of the unit cell parameters becomes possible. In addition to the basic misfit modulation of these phases, subtle but very important other characteristics of these phases like the presence of additional modulations, of different kinds of disorder in the stacking, *etc...* can also generally be much better observed by means of TEM.

Due to the very thin, layer-type crystal morphology with an (001) preferred cleavage plane, evident from SEM imaging (see *e.g.* the typical micrograph shown in **Fig. 2**), most crystals are oriented close to the $[001]$ zone axis in the TEM. In this orientation, crystals differing only in the stacking sequence of the layers show similar selected area electron diffraction (SAED) patterns. The characteristic $[001]$ zone axes SAED pattern of the

$(AX)_{1+\delta}(BX_2)_n$ MLC's is shown in **Fig. 3**. It consist of **a**) two sets of basic (or parent substructure) reflections, the first set forming a pseudo-square pattern and corresponding to the Q sublattice of the (AX) layers (C or F centered) and the other set forming a pseudo-orthohexagonal arrangement and corresponding to the H sublattice of the (BX_2) layers (again C or F centered) and **b**) weaker satellite reflections \mathbf{q}_1 originating from the mutual modulation of the two substructures induced by the presence of the other. In most cases, the Q and H sublattices have the \mathbf{b}^* reciprocal axis in common. The \mathbf{a}_Q^* and \mathbf{a}_H^* axes, however, while usually parallel are, in general, mutually incommensurable. In this case, the satellite reflections \mathbf{q}_1 are arranged parallel to the $[100]^*$ direction (see *e. g.* **Fig. 3**). Otero-Díaz et al. [12] were the first to obtain electron diffraction patterns along the $[001]$ zone axis of thin composite crystals of $\text{La}_{1.2}\text{CrS}_{3.2}$, see also the reviews [3, 4, 5].

Most of the crystals, specially the thinner ones, were found to have curled edges (see *e.g.* **Fig. 4**, marked by arrows). SAED patterns taken from these edges typically allow the excitation of 00ℓ type reflections, thus revealing the stacking sequence of the H and Q layers. Hence, we can obtain information about the structure of the layers and their mutual interaction as well as identify the stacking sequence between them from the same single crystal. In our TEM observations, we have found that most of these crystals tend to curl approximately around $[010]$ so that we can find small areas of the crystal oriented along the $[100]$ zone axis. Nonetheless, it is quite difficult to obtain $[100]$ SAED patterns of good quality since the area of the crystal chosen by the selected area aperture is generally bigger than the typically rather small area determined by the few layers aligned parallel with the electron beam. Commonly, HRTEM images taken from these edges provide direct evidence as to the value of n in the formula $(AX)_{1+\delta}(BX_2)_n$ because they show clearly the stacking sequence of the Q (AX) and H (BX_2) layers as well as the presence or absence of disorder in this sequence.

The crystals obtained were also always analyzed by X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (XEDS) to obtain the local stoichiometry as accurately as possible. Due to the overlapping of the K_S and L_{Nb} peaks, however, quantification of the elemental composition is not as precise as usually desirable. In spite of this, it is still possible to determine the phase of each particular crystal, with good consistency between the compositions obtained via XEDS and those calculated from the unit cell parameters (measured from the SAED patterns).

3.1. $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_3$ phase

The chemical analysis of different crystal flakes by XEDS showed a large range in values of the Sb:Nb ratio, the two extremes in composition corresponding to Sb:Nb ~ 1 and the binary compound $\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2$ (see **Table 1**). Many of the analyzed crystals had Sb:Nb:S ratios close to 1:3:7. Crystals either of the new phase $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_3$ or, more rarely, disordered intergrowths of $(\text{SbS})_{1+\delta}\text{NbS}_2$ and $\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2$ phases were found to be responsible for this observed composition.. In order to avoid any ambiguity, we always selected crystals with curled edges and determined the stacking sequence from the 00ℓ row of reflections in the diffraction patterns taken on these edges. Note, however, that it is almost impossible to take good quality diffraction patterns from such curled edges as a result of the typical crystal morphology.

Fig. 5.a shows such a SAED pattern taken along the $[100]$ direction of one crystal of the new $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_3$ phase with an elemental ratio Sb:Nb:S close to 1:3:7. Indexation in Fig. 5a is with respect to the 4 basis vectors $\{a_H^*, a_Q^*, b^*, c^*\}$ (see Table 1). **Fig. 5.a** shows clearly the periodicity of 23.3 Å along the c^* axis, with three weaker reflections observed between rather stronger reflections. The latter stronger reflections correspond to the average spacing between consecutive layers. The corresponding HRTEM image is shown in **Fig. 5.b**. Note that the two atom thick Q layers are resolved in the image producing pairs of thin black fringes with a spacing of ~ 2.5 Å. However, the three atom thick H layers are not resolved, giving rise to three consecutive thick black fringes which are separated by thick white bands that correspond to the Van der Waals gaps between the H layers. The image thus demonstrates the stacking sequence $\cdots QHHH \cdots$. **Fig. 5.c.** shows an SAED pattern taken along the commensurate b axis direction. The pattern shows diffuse 20ℓ rows of main reflections -from both the Q and H sub-structures- along with rather diffuse rows of weaker satellite reflections, characteristics of stacking disorder. Note that the Q sub-structure reflections appear to be particularly streaked out along the c^* direction in Fig.5b. This stacking disorder may be due to random lateral displacements of the layers along $[100]_Q$ as has been previously reported for the Q sublattice of $(\text{PbS})_{1.14}\text{NbS}_2$ [26]. The presence of orientational variants in the Q (SbS) substructure might also lead to streaking along c^* , but in this case all the rows of reflections of

the Q sub-lattice other than 00ℓ should show streaking along c^* , conversely, the $0k\ell$ layer of the reciprocal lattice should show discrete spots if the stacking defects only consist of random lateral displacements of the Q layers along $[100]$.

Three distinct types of $[001]$ zone axis SAED patterns have been found for these crystals with a stacking periodicity of 23.3 Å and composition Sb:Nb:S ~ 1:3:7. The simplest pattern is shown in **Fig. 6.a** and it was taken on the same crystal of **Fig. 4**. This SAED pattern is composed of two sets of basic reflections with strong intensity (labeled as Q and H) and misfit modulation satellites characterized by the modulation vectors $\mathbf{q}_{1Q} = \mathbf{a}_H^* \sim 5/3 \mathbf{a}_Q^*$ for the Q sub-lattice and $\mathbf{q}_{1H} = \mathbf{a}_Q^* \sim 3/5 \mathbf{a}_H^*$ for the H sublattice, i.e., there is an incommensurate fit $a_H^*/a_Q^* = 1.68$ slightly over the commensurate ratio $a_H^*/a_Q^* = 5/3 = 1.667$ found in LaCrS_3 by Otero-Díaz et al. [12]. Only the second order satellites can be observed (see the corresponding scheme on **Fig. 3**). In **Figs. 6.b** a HRTEM image of a crystal of the $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_3$ phase is shown. The image is dominated by the H subcell contrast but still long range order fringes due to the misfit modulation can be distinguished. The SAED patterns shown in **Figs. 7.a-b** were often observed on different crystals with the same elemental ratio and stacking periodicity. According to references [3, 4, 5, 12] they can be interpreted in terms of two (**Fig. 7.a**) or three (**Fig. 7.b**) orientational variants of the Q layers related by a rotation of 60° around $[001]^*$ as they stack on top of the H layers. In all the cases, the measured ratio between the Q and H sub-lattices is close to $5a_Q^* \sim 3a_H^*$, the stoichiometry, as defined by the misfit is: $1+\delta = 2 a_H/a_Q = 1.19$.

Notice that in all the SAED patterns the Q sublattice does not extend as far out in the reciprocal space as the H sublattice, i.e., the intensity of the Q reflections diminish drastically after the second order. Besides, in the $[010]$ zone axis SAED pattern (**Fig. 5.c**) the $\pm 20\ell_Q$ reflection rows are uniformly streaked without any well defined maxima. All this indicates the existence of a highly disordered Q sub-lattice. This is reflected in the dark-field image of **Fig. 8**, formed by selecting with the objective aperture only the 200_Q reflection, where a great number of nanometer sized domains are evidenced in bright contrast. This could be due to rippling of the Q layer in such a way that only in some areas the layer is oriented with the electron beam exciting the 200_Q reflection and appearing as brighter areas in the dark field image. However, in our HRTEM images the rippling of the Q layer was never observed. Another possible explanation can be found in Pervov et al. [27, 28] where they have predicted theoretically that in a composite crystal structure the fragmentation in domains of one

substructure can take place under certain circumstances caused by the interaction with another sublattice with a different unit cell parameter.

Once the approximate unit-cell parameters of the Q and H sublattices were measured by SAED they were subsequently refined by powder X-ray diffraction (**Table 2**). It is important to remark that the Q sublattice departs from tetragonality a 4%, while the H sublattice remains almost undistorted, which is probably the reason why we observe orientational variants only in the Q substructure [3, 4, 5, 12].

The results of the analyses of several crystals by XEDS are presented in **Table 1**. As we explained before, due to peak overlapping the XEDS quantification results are not very accurate although they indicate a Sb:Nb:S ratio close to 1:3:7 corresponding to the $n = 3$ phase. In addition, in all the cases we confirmed the presence of the $n = 3$ phase by determining on the curled edges a stacking sequence $\cdots QHHH \cdots$ with a repetition period of 23.3 Å.

3.2. $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_2$ phase

The $n = 2$ phase presents SAED patterns with additional intricacy, as described below. **Fig. 9** shows the [001] zone axis SAED pattern of a crystal with a Sb:Nb:S ratio close to 1:2:5 from XEDS analysis. The stronger intensity reflections on this pattern correspond to basic reflections of the Q (SbS) and H (NbS₂) sub-lattices; in addition, misfit satellite reflections labeled as \mathbf{q}_1 are observed, some of them also with strong intensity. The misfit modulation vectors have approximately the same magnitude as in the $n = 3$ phase ($\mathbf{q}_{1Q} = \mathbf{a}_H^* \sim 5/3 \mathbf{a}_Q^*$; $\mathbf{q}_{1H} = \mathbf{a}_Q^* \sim 3/5 \mathbf{a}_H^*$; $a_H^*/a_Q^* = 1.68$) since no significant variation of the lattice parameters of the basic sublattices was observed in this projection. Moreover, another set of satellite reflections labeled as \mathbf{q}_2 is observed running along $[730]_Q^*$; they appear usually twinned (compare with **Fig. 11.a**) being the modulation vectors defined by $\mathbf{q}_2 \sim 4/7 \mathbf{a}_Q^* \pm 1/4 \mathbf{b}^*$. A careful examination of the relative intensities of this modulation (in spite of multiple diffraction effects) suggest that the \mathbf{q}_2 is related to the (SbS) substructure, i.e., we observed that defining the \mathbf{q}_2 as a modulation of the Q substructure the first harmonic ($m = \pm 1$) is more intense than the second one and so on, although in many cases the dynamic nature of electron diffraction tends to redistribute the intensity between all the satellites. Nevertheless, we should not exclude that this modulation also must affect secondarily to the H sublattice since this layer is always affected by any change that happens in the Q sublattice. The \mathbf{q}_2 set of satellite reflections is quickly damaged by the electron beam during TEM observation; (they are

transformed in diffuse scattering before disappearing); simultaneously, the basic reflections of the Q sublattice became broader and more diffuse while those of the H sublattice remain as sharp as at the beginning of the TEM study, suggesting that \mathbf{q}_2 modulation is associated to the Q sub-structure.

The SAED pattern taken from the curled edge of the crystal with the electron beam along $[100]$, see **Fig. 10.a**, shows the layer stacking. From this zone axis SAED an α^* angle of 87° and a periodicity of 17.4 \AA were measured. The contrast observed in the corresponding HRTEM micrograph (**Fig. 10.b**) can be interpreted as in the HRTEM image of **Fig. 5.b**, and it is consistent with a stacking sequence $\cdots QHH \cdots$; therefore, the stoichiometry inferred for these crystals is $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_2$.

The refined powder X-ray diffraction unit cell parameters for this phase are collected in **Table 2**. The average XEDS results from several crystals of this phase are presented in **Table 1**, the elemental ratio Sb:Nb:S is close to 1:2:5 but it also suggests a possible small niobium excess in the Van der Waals gap between NbS_2 layers as it happens in the binary rhombohedral phase $3\text{R-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ [29].

3.3. $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_2$ phase

The **Fig 11.a** shows the $[001]$ zone axis SAED pattern of a crystal with an elements ratio Sb:Nb:S close to 1:1:3. We can distinguish the strong intensity basic reflections of the Q and H sublattices and the misfit \mathbf{q}_1 satellites which indicate again a ratio $a_H^*/a_Q^* = 1.68$ ($\mathbf{q}_{1Q} = \mathbf{a}_H^* = 1.679 \mathbf{a}_Q^* \sim 5/3 \mathbf{a}_Q^*$; $\mathbf{q}_{1H} = \mathbf{a}_Q^* = 0.595 \mathbf{a}_H^* \sim 3/5 \mathbf{a}_H^*$). A second set of satellites -labeled as \mathbf{q}_2 is also observed along $[730]_Q^*$, with a modulation vector $\mathbf{q}_2 \sim 4/7 \mathbf{a}_Q^* + 1/4 \mathbf{b}^*$, as it was found in $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_2$.

This \mathbf{q}_2 modulation was again easily damaged by the electron beam during HRTEM imaging, as it was previously observed with the $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_2$ phase, therefore, reasonably good high resolution images were hardly ever obtained. However, in **Fig. 11.b** we present a high resolution image of a crystal of this phase where the \mathbf{q}_2 modulation fringes are still clearly visible. The image has been Wiener filtered to eliminate the noise produced by the radiation damage. The reason why this modulation does not extend over the whole crystal can be attributed to quick radiation damage taking place. The average XEDS results from $n = 1$ phase crystals (see **Table 1**) confirm the expected composition.

Fig. 12.a shows a typical $[100]$ SAED pattern. The periodicity for the stacking is 11.4 \AA , which corresponds to a sequence $\cdots QH \cdots$ as it is observed in the HRTEM image of

Fig. 12.c. The $\pm 20\ell_Q$ reflection rows in the [010] zone axis SAED pattern (**Fig. 12.b**) are more intense and structured as compared with the $n = 3$ phase, this is indicative of a higher degree of correlation in the stacking of the Q layers although it still presents significant disorder, as the intensity streaking along c^* indicates.

Generally we have observed twinned crystals of this phase (see **Fig. 13**) with two sets of q_2 satellites. The relative intensity of both subsets of satellite reflections do not change apparently by moving a focused electron beam over the crystal. Therefore, the twinning interface should be perpendicular to the stacking direction, i.e., twinning takes place by stacking the Q layers with different orientations related by a twofold rotation axis perpendicular to c^* .

A different type of twinning is also easily observed in most of the crystals. It is due to the occurrence of different orientational variants of the Q layers along the stacking direction, they were previously described for the $n = 3$ phase (see section 3.1). We have used Dark Field imaging to evidence the stacking disorder associated to this type of twinning. The Centered Dark Field (CDF) micrograph of **Fig. 14** was taken on a crystal approximately oriented along the [010] zone axis of one of the three possible orientational variants present in the crystal. The image shows a irregular distribution of bright and dark fringes; it was obtained by selecting with a small objective lens aperture a set of $20\ell_Q$ reflections; therefore, the bright areas on this image correspond to microdomains of the orientational variant excited in the SAED pattern.

The unit cell parameters were refined from powder X-ray diffraction data after their approximate values were calculated from TEM experiments. They are collected in **TABLE 2**. There are not significant changes in the a and b unit cell parameters when comparing them with those of the $n = 3$ and $n = 2$ phases.

3.4. $(SbS)_{1.14}NbS_2$ phase

Some crystals, occasionally observed, present SAED patterns like the one shown in **Fig. 15.a**. This pattern is clearly related to the [001] zone axis SAED patterns previously described, but in this case the misfit between the Q and the H sub-lattices is different, being now semi-commensurate: $a_Q^*:a_H^* \approx 4:7$ ($q_{1Q} = a_H^* \approx 7/4 a_Q^*$; $q_{1H} = a_Q^* \approx 4/7 a_H^*$). A second set of satellite reflections is also observed with $q_2 = 1/2 b_Q^*$. The Wiener filtered HRTEM image taken with the electron beam along [001] (see **Fig. 15.b**) shows periodic fringes with a

spacing of 23.2 Å along the misfit direction (a^*) and 11.0 Å along the common axis (b^*). The digital diffraction pattern (see inset) shows very well defined maxima. However, the modulation is very unstable under the electron beam and it quickly disappears during the observation.

Figs. 16.a-b show SAED patterns along [100] and [010] respectively, taken from the curled edges of the same crystal, the measured lattice spacing of 11.4 Å indicates a stacking sequence $\cdots QH\cdots$ ($n = 1$). HRTEM images along [100] show no stacking defects.

The microdiffraction pattern shown in **Fig. 17** provides 3D information of the H sublattice. The shift between the First Order Laue Zone (FOLZ) and Zero Order Laue Zone (ZOLZ) reflections of the H sublattice is compatible with F centering but not with C centering. From the radius of the FOLZ we get a value of $c \sim 24$ Å. On the contrary, there are no reflections of the Q sublattice in the FOLZ.

Table 3 collects the unit cell parameters of this phase measured from its SAED patterns. The refinement of the unit cell parameters from powder XRD data was not attempted because of the small amount of this compound.

The average composition determined by XEDS corresponds to $(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$, see **Table 1**. Our TEM data confirm the existence of two different MLC presenting the same layer stacking sequence: $\cdots QH\cdots$.

3.5. Disordered intergrowths

In the course of the observations in the transmission electron microscope several crystals analyzed by XEDS showed intermediate compositions, with concentrations among the members $n = 1, 2, 3$ or even close to NbS_2 . The SAED patterns taken on the curled edges of those crystals showed intensity streaking along c^* , this streaking is even present running through the central row of 00ℓ reflections, suggesting the presence of disorder in the stacking sequence of Q and H layers. The HRTEM images of this type of crystals (see **Fig. 18**) show intergrowths of different members of $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ ($n = 1, 2, \dots, 5$) disordered at the unit cell level, with stacking spacings of. 11.4 Å, 17.4 Å, 23.3 Å, 35 Å.

3.6. Folded crystals

Although most of the crystals in this sample present curled edges, in some cases these curvature is not only limited to the edges of the crystal and can give rise to folded crystals, see for example the low-magnification image in **Fig. 19.a**. The $\sim [001]$ zone axis SAED pattern

shown in **Fig. 19.b** was taken from the area marked as 2 on the low-magnification image. It corresponds to an approximately flat area of the upper (or lower) folded part of the crystal. In the central region, both the upper and the lower parts of the crystal overlap, therefore the SAED pattern (not shown) is now composed by the sum of two rotated patterns as the one previously shown in **Fig. 19.b**. The SAED pattern of **Fig. 19.c** was taken on area marked as 1, it corresponds to the folding axis of the crystal and it is similar to those observed for the carbon nanotubes [30] and nanotubes formed by some transition metal dichalcogenides [31]. Under appropriate growth conditions the MLC in the systems $(\text{PbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ [32] and $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ [33] have been prepared in the form of hollow cylindrical scrolls. Crystals with similar morphologies have been observed in minerals of the serpentine group [34] and in cylindrite [35]. The interpretation of the SAED patterns of crystals with cylindrical morphology [36] is based on the different orientations of the crystal lattice in the regions selected by the aperture. In a first approximation, this pattern can be decomposed in three different diagrams: one corresponds to the upper flat section of the crystal ($hk0$ reflections set) and the second one to the lower part ($h'k'0$ reflections set), being both diagrams completely equivalent and differing only in their orientations, which are changed by the folding. Finally, the third component of the pattern corresponds to the stacking of the layers (00ℓ row of reflections) with a periodicity of 23.3 \AA produced by the stacking sequence $\cdots QHHH \cdots$. In **Figs. 19.c-d.**, we have marked the two $\sim [001]$ zone axis SAED patterns arising from the upper and lower part of the crystal. The X-ray microanalysis of this crystal gives a Sb:Nb:S ratio close to 1:3:7, *i.e.*, $n = 3$ phase. This kind of folded crystals have also been found in $n = 1$ and $n = 2$ phases, being the folding in all the cases very close to the \mathbf{b} axis.

4. Summary and conclusions

Four ternary MLCs have been studied in the Sb-Nb-S system. SAED patterns along $[001]$ show unambiguously the misfit layer structure of these phases with two different interpenetrated sublattices, each modulated by the other providing a composite crystal structure. In the four studied MLC's the two sub-structures Q and H match along \mathbf{b}^* and stack periodically along \mathbf{c}^* , being \mathbf{a}^* the mismatch direction.

We have found three different stacking sequences: $\cdots QH \cdots$ ($n = 1$), $\cdots QHH \cdots$ ($n = 2$), and $\cdots QHHH \cdots$ ($n = 3$); in few cases disordered stacking sequences have been observed as well. In the $n = 2$ and $n = 3$ MLC's we observe a misfit of $a_H^*/a_Q^* = 1.68$, being then $(1+\delta) \sim$

1.19. On the other hand, we have found $n=1$ crystals with two different a_H^*/a_Q^* ratios; most of them are incommensurate with a misfit $a_H^*/a_Q^* = 1.68 \ ((1+\delta) \sim 1.19)$, but in some crystals it is $7a_Q^* = 4a_H^*$, being then $(1+\delta) = 1.14$ due to an enlargement of the unit cell of Q sublattice. There is no apparent reason why this should not happen as well in the case of $n = 2$ or $n = 3$ stacking, but after observation of hundreds of crystals in the electron microscope we have never found one single case. To our knowledge, it has been very seldom reported different MLC's presenting the same stacking sequence and similar compositions but different misfits. In the system Sb-Nb-Se [36] different Q substructures were observed in crystals with the same stacking $\cdots QH \cdots$.

The HREM images and SAED patterns taken from the curled edges of the crystals, usually along $[100]$, provide us directly their stacking sequences from which we can determine their approximate compositions. Later on, those values were confirmed by X-ray microanalysis. At the same time we can establish a direct correspondence between the subtle features observed in the $[001]$ SAED patterns and the stacking sequence (or n value). In that way we have been able to state that the crystals of the $n = 1$ and $n = 2$ phases always present an extra modulation \mathbf{q}_2 in the $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ plane in addition to the misfit modulation \mathbf{q}_1 , however, the crystals of the $n = 3$ phase only present the \mathbf{q}_1 misfit modulation.

The \mathbf{q}_2 satellites observed cannot be attributed to ordering of the interstitial niobium atoms in the Van der Waals gap between the H layers [37], since we observe \mathbf{q}_2 satellite reflections in the SAED patterns of the crystals of the $n = 1$ phase (with one single H layer between the Q layers) and not in the $n = 3$ phase (with two VdW gaps between the three consecutive H layers). On the other hand, charge density waves have not been reported in MLC, with the exception of the VS_2 substructures of $(LaS)_{1.196}VS_2$ [38] and $(PbS)_{1.12}VS_2$ [39], so they could be discarded as a possible cause for \mathbf{q}_2 modulation. Metal cross substitution has been reported by Moëlo et al. [40] and Kallane et al [41], where the metal A in the Q layer is partially substituted by the transition metal B coming from the H layer and viceversa. If this substitution takes place in our MLC and it occurs with ordering between Sb and Nb, it could be responsible of the observed \mathbf{q}_2 satellite reflections. Single crystal X-ray diffraction studies have shown the special nature of the Q substructure in $(SbS)_{1.15}(TiS_2)$ [24], $(SbS)_{1.15}(TiS_2)_2$ [25], $(BiS)_{1.11}(NbS_2)$ [19], $(BiS)_{1.167}(NbS_2)_2$ [20, 21], $(BiS)_{1.08}(TaS_2)$ [13] and $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$ [42, 43]. These misfit layer compounds present “non-conservative antiphase boundaries” in the Q layers and the strong contrast that we observed in the HREM image of the modulation in **FIG. 11.b**, agrees with this possibility. Therefore, the presence of ordered

APB's in the Q (SbS) substructure seems to be the more possible cause of the modulation. To confirm it conclusively a single crystal X-ray study would be useful, but our attempts to prepare good quality single crystals suitable for X-ray diffraction studies have failed until now.

In the system Bi-Nb-S, Gotoh et al. [44] reported the phase $(\text{BiS})_{1.11}(\text{NbS}_2)$, with a misfit $9\mathbf{a}^*_Q \approx 5\mathbf{a}^*_H$ and Otero-Díaz et al. [45, 46] reported a phase with similar composition $(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)$ but with a different misfit $12\mathbf{a}^*_Q \approx 7\mathbf{a}^*_H$. The discrepancy in the misfit may be attributed to different sequences of antiphase boundaries (APB) in the Q layers of the two compounds, which change the volume of the average unit cell of the Q sub-lattice. In the two monolayer phases described in this work, we have observed a variation of the \mathbf{q}_2 modulation vector of the Q sublattice, which may be responsible of the misfit change.

The apparent controversy between the presence of diffuse scattering along c^* in the SAED patterns and the ordered sequences of stacking observed in the corresponding HRTEM images can be understood in terms of orientational disorder in the stacking of the Q layers and/or random lateral displacements of the Q layers along $[100]$ [26]. In most of the crystals, the H sub-lattice has no orientational variants and presents well defined 20ℓ reflections.

The great mechanical flexibility of these phases has been demonstrated with the presence of folded crystals and we do not discard the possibility of preparing tubular crystals, like in the Bi-Nb-S system, once the appropriate growth conditions are provided to the reactions.

Finally, we would like to stress how Electron Microscopy reveals the extraordinary complexity of these systems, where within small compositional variations four different phases and countless structural variants challenge the patience of the microscopist.

Acknowledgments

The authors would like to thank to Eugenio Baldonado for the ultramicrotome work. We thank Dr. R. Withers (ANU) and Dr. A.W.S. Johnson (AWS) for reading carefully this manuscript. (Financial support from the MCyT, projects with reference MAT2010-19460 and S-2009/PPQ-1626, is also acknowledged).

References:

- [1] E. Makovicky, B.G. Hyde, *Structure and Bonding* **46** (1981) 101-170.
- [2] E. Makovicky, B.G. Hyde, *Materials Science Forum* **100/101** (1992) 1-100.
- [3] S. Kuypers, J. van Landuyt, S. Amelinckx, *Journal of Solid State Chemistry* **86** (1990) 212-232.
- [4] S. Kuypers, J. van Landuyt, *Materials Science Forum* **100/101** (1992) 223-271.
- [5] A.R. Landa-Cánovas, A. Gómez-Herrero, L.C. Otero-Díaz, *Micron* **32** (2001) 481-495.
- [6] G.A. Wiegers, A. Meerschaut, *Materials Science Forum* **100/101** (1992) 101-172.
- [7] G.A. Wiegers, *Progress on Solid State Chemistry* **24** (1996) 1-139.
- [8] A. Meerschaut, R. Roetsky, A. Lafond, C. Deudon, J. Rouxel, *Journal of Alloys and Compounds* **219** (1995) 157-160.
- [9] C. Auriel, A. Meerschaut, C. Deudon, G.A. Wiegers, J. Baas, J. Chen, P. Monceau, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **32** (1995) 947-962. S. Nagata, T. Atake, *J. Therm. Anal. Calorim.* **57** (1999) 807-821.
- [10] J. Rouxel, A. Meerschaut, G.A. Wiegers, *Journal of Alloys and Compounds* **229** (1995) 144-157.
- [11] A. Meerschaut, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1** (1996) 250-260.
- [12] K. Kato, I. Kawada, T. Takahashi, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 3437-3443.
- [13] L.C. Otero Díaz, J.D. FitzGerald, T.B. Williams, B.G. Hyde; *Acta Crystallographica* **B41** (1985) 405-410.
- [14] K. Kato, *Acta Cryst. B* **46**, (1990) 39-44.
- [15] J. Wulff, A. Meetsma, R.J. Haange, J.L. de Boer, G.A. Wiegers, *Synthetic Metals* **39** (1990) 1-12. Y. Gotoh, M. Onoda, J. Akimoto, M. Goto, Y. Oosawa *Japanese Journal of Applied Physics* **31** (1992) 3946-3950.
- [16] A.R. Landa Cánovas, L.C. Otero Díaz, B.G. Hyde, 45th annual meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy (1993) 119-120.
- [17] Haifeng Bao, Xiaoqiang Cui, Chang Ming Li, Qunliang Song, Zhisong Lu, Jun Guo, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 17131-17135.
- [18] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, *MRS Bulletin* **31** (2006) 188-194. T.M. Tritt, H. Böttner, L. Chen, *MRS Bulletin* **33** (2008) 366-368.
- [19] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Physical Review* **B47** (1993) 12727-12731.

- [20] P. Boullay, B. Domenges, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau, *Chem Mater.* **8** (1996) 1482-1489. H. Yamauchi, K. Sakai, T. Nagai, Y. Matsui, and M. Karppinen, *Chem. Mater.* **18** (2006) 155-158.
- [21] Y. Gotoh, M. Onoda, J. Akimoto, Y. Oosawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **30** (1991) L1039-L1041.
- [22] J. P. Espinós, A.R. González-Elipé, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. Morales, J.L. Tirado, P. Lavela, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1393-1398.
- [23] Y. Ren, A. Meetsma, V. Petricek, S. van Smaalen, G.A. Wiegers, *Acta Crystallographica* **B51** (1995) 275-287.
- [24] Y. Ren, A. Meetsma, G.A. Wiegers, S. van Smaalen, *Acta Crystallographica* **B52** (1996) 389-397.
- [25] E. Spiecker, M. Garbrecht, W. Jager & K. Tillmann *Journal of Microscopy* **237** (2008) 341-346.
- [26] V.S. Pervov and E.V. Makhonina; *Russian Chemical Reviews* **69** (2000) 481-489.
- [27] V.S. Pervov, I. D. Mikheikin, Ya. V. Shatilo and E.V. Makhonina; *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **52** (2007) 524-531.
- [28] A. Meerschaut, C. Deudon; *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 1721-1727.
- [29] S. Iijima; *Nature* **354** (1991) 56-58.
- [30] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes; *Nature* **360**(1992) 444-445. Tenne R.; *Nature Nanotechnology* **1** (2006) 103-111. L. Margulis, P. Dluzewski, Y. Feldman, R. Tenne; *J. Microsc.* **181** (1996) 68-71.
- [31] D. Bernaerts, S. Amelincks, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt; *Journal of Crystal Growth* **172** (1997) 433-439. D. Bernaerts, S. Amelincks, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58** (1997) 1807-1813.
- [32] A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, S. Hansen, L.C. Otero-Díaz; *Micron* **31** (2000) 587-595.
- [33] K. Yada; *Acta Cryst.* **23** (1967) 704-707. K. Yada; *Acta Cryst.* **A27** (1971) 659-664.
- [34] T.B. Williams, B.G. Hyde; *Phys. Chem. Miner.* **15** (1988) 521-544. S. Wang, K.H. Kuo; *Acta Cryst.* **A47** (1991) 381-392. S. Wang, P.R. Buseck; *Am. Mineral.* **77** (1992) 758-764. R. Kaden, G. Wagner, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, H. von Wenckstern, A. Prager, K. Bente, M. Grundmann; *Phys. Status Solidi* **B 247** (2010) 1335–1350.
- [35] X.F. Zhang, X.B. Zhang, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, J. van Landuyt; *Journal of Crystal Growth* **130** (1993) 368-382. X.B. Zhang, X.F. Zhang, S.

- Amelinckx, G. van Tendeloo, J. van Landuyt; *Ultramicroscopy* **54** (1994) 237-249.
- A.A. Lucas, F. Moreau and Ph. Lambin; *Rev. Mod. Phys.*, **74** (2002) 1-10.
- [36] L.N. Salamanca Oviedo, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa Cánovas, L.C. Otero-Díaz; *Micron* **31** (2000) 597-603.
- [37] L.M. Hoistad, A. Meerschaut, P. Bonneau and J. Rouxel; *J. Solid State Chem.*, **114** (1995) 435-441.
- [38] L. Cario, A. Meerschaut, B. Corraze, O. Chauvet; *Materials Research Bulletin* **40** (2005) 125-133.
- [39] Y. Ohno; *Surface Science* **600** (2006) 4829-4837.
- [40] Y. Moëlo, A. Meerschaut, J. Rouxel and C. Auriel; *Chem. Mater* **7** (1995) 1759–1771.
- [41] M. Kalläne, K. Rossnagel, M. Marcynski-Bühlöw, L. Kipp, H.I. Starnberg, S.E. Stoltz; *Physical Review Letters* **100** (2008) 065502.
- [42] Zhou W.Y., Meetsma A., de Boer J.L., Wiegers G.A.; (1992) *Materials Research Bulletin* **27**, 563-572.
- [43] Petricek V., Cisarova Y., de Boer J.L., Zhou W.Y., Meetsma A., Wiegers G.A., van Smaalen S.; (1993) *Acta Crystallographica* **B49**, 258-266.
- [44] Y. Gotoh, J. Akimoto, M. Goto, Y. Oosawa, M. Onoda, *Journal of Solid State Chemistry* **116** (1995) 61-67.
- [45] L.C. Otero-Díaz, R.L. Withers, A. Gómez-Herrero, T.R. Welberry, S. Schmid, *Journal of Solid State Chemistry* **115** (1995) 274-282.
- [46] Rae A.D., Schmid S., Withers R.L., Gómez-Herrero A., Otero-Díaz L.C.; (1995) *Crystal XIX, the Nineteenth Meeting of the Society of Crystallographers in Australia*.

Crystal	<%Sb> _{EDS}	<%Nb> _{EDS}	<%S> _{EDS}	%Sb _{cal}	%Nb _{cal}	%S _{cal}
monolayer $n = 1$	19.7 (4)	17.6 (5)	62.7 (7)	22.22	18.52	59.26
monolayer $n = 1$	19.3 (3)	17.3 (4)	63.4 (3)	21.59	18.94	59.47
bilayer $n = 2$	12.7 (3)	22.6 (6)	64.8 (7)	14.29	23.81	61.90
trilayer $n = 3$	9.1 (5)	27 (2)	64 (2)	10.53	26.32	63.16

Table 1 XEDS average atomic concentrations for different misfit layer compounds (SbS)_{1+δ}(NbS₂)_n. The calculated values (cal) were estimated from the magnitudes of δ and n measured on the SAED patterns (see **Table 2** and **Table 3**.)

Cystal	Sublattice	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	%def	(1+ δ)
monolayer $n = 1$	Celda Q	5.571 (1)	5.802 (3)	11.415 (2)	90	90	90	4	1.19
	Celda H	3.32 (1)	5.798 (4)	11.414 (2)	90	90	90	0.8	
bilayer $n = 2$	Celda Q	5.611(1)	5.788(1)	17.430(2)	94.99 (1)	90	90	3	1.19
	Celda H	3.317(1)	5.782(1)	17.419(3)	94.87 (1)	90	90	0.6	
trilayer $n = 3$	Celda Q	5.590(1)	5.811(1)	23.287(3)	90	90	90	4	1.19
	Celda H	3.312(1)	5.792 (3)	23.299(3)	90	90	90	1	

Table 2 Refined unit cell parameters from X-Ray Powder Diffraction data. $n = 1$ 00ℓ ; $\ell = 1, 2, 3, 4, 5, 7$; $n = 2$ 00ℓ ; $\ell = 3, 4, 5, 7, 8$; $n = 3$ 00ℓ ; $\ell = 6, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16$; % def_Q = $100 \cdot |a_Q - b_Q| / b_Q$; % def_H = $100 \cdot |\sqrt{3} \cdot a_H - b_H| / b_H$.

	(1+ δ) \approx $2 \times 200_H / 200_Q$	(1+ δ) XEDS	$m \times a_H \approx n \times a_Q$	$\frac{020}{200_Q}$	$\frac{020}{\sqrt{3} \times 200_H}$	Δ_2 (Å)
(SbS) _{1.19} NbS ₂	1.19	1.1	$16.5 = 5H \approx 3Q = 16.8$	1.04	1.01	8.9
(SbS) _{1.14} NbS ₂	1.14	1.1	$23.1 = 7H \approx 4Q = 23.2$	1.01	1.01	11.5

Table 3 Crystallographic data of the two (SbS)_{1+δ}NbS₂ phases obtained from SAED patterns. The lattice parameters measured for (SbS)_{1.14}NbS₂ crystals are: $a_Q \approx 5.8$ Å, $a_H \approx 3.3$ Å, $b_c \approx 5.8$ Å, $c_c \approx 22.5$ Å, $\alpha, \approx 90^\circ$, $\beta \approx 90^\circ$, $\gamma \approx 90^\circ$.

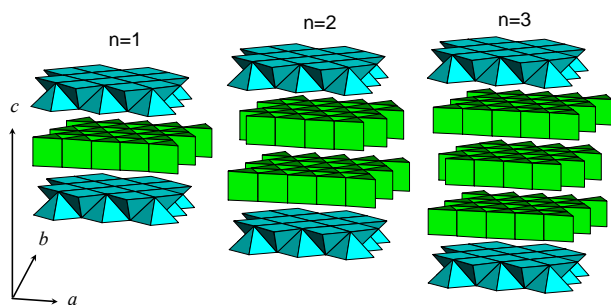


Fig. 1. Idealized models for the structure of the $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ compounds. The building units are layers of edge connected trigonal prisms $\{\text{NbS}_6\}$ (H sub-structure) and edge connected square pyramids $\{\text{SbS}_5\}$ (Q sub-structure). The corners of the square pyramid are occupied by S atoms and the center of the square face of the pyramids by the Sb atoms. In the trigonal prisms the corners are occupied by S atoms and the centers by Nb atoms.

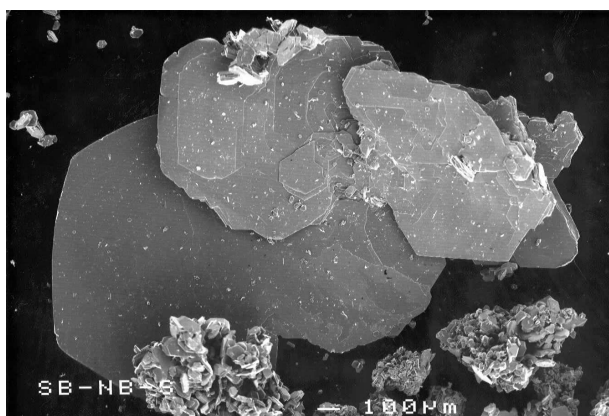


Fig. 2. SEM image showing a typical aggregate of crystals with layer morphology from the sample prepared in the Sb-Nb-S system..

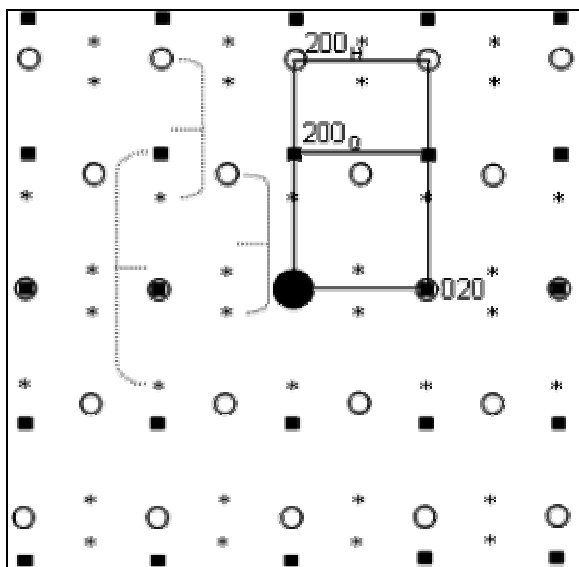


Fig. 3. Schematic [001] zone axis SAED pattern of a MLC showing the main reflections of the two basic sub-lattices (filled squares for Q sub-lattice and open circles for H sub-lattice) and the misfit satellite reflections (\mathbf{q}_{1Q} , \mathbf{q}_{1H}) marked by stars.

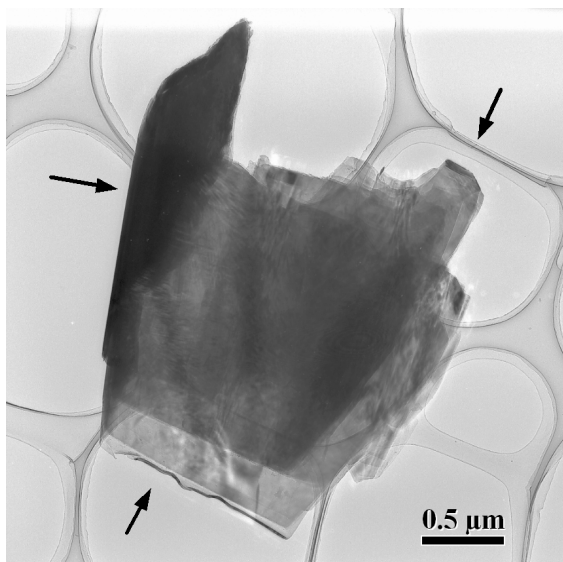


Fig. 4. Typical low magnification TEM image of a crystal flake of the sample prepared in the system Sb-Nb-S, the arrows point to the curled edges of the crystal, with darker contrast.

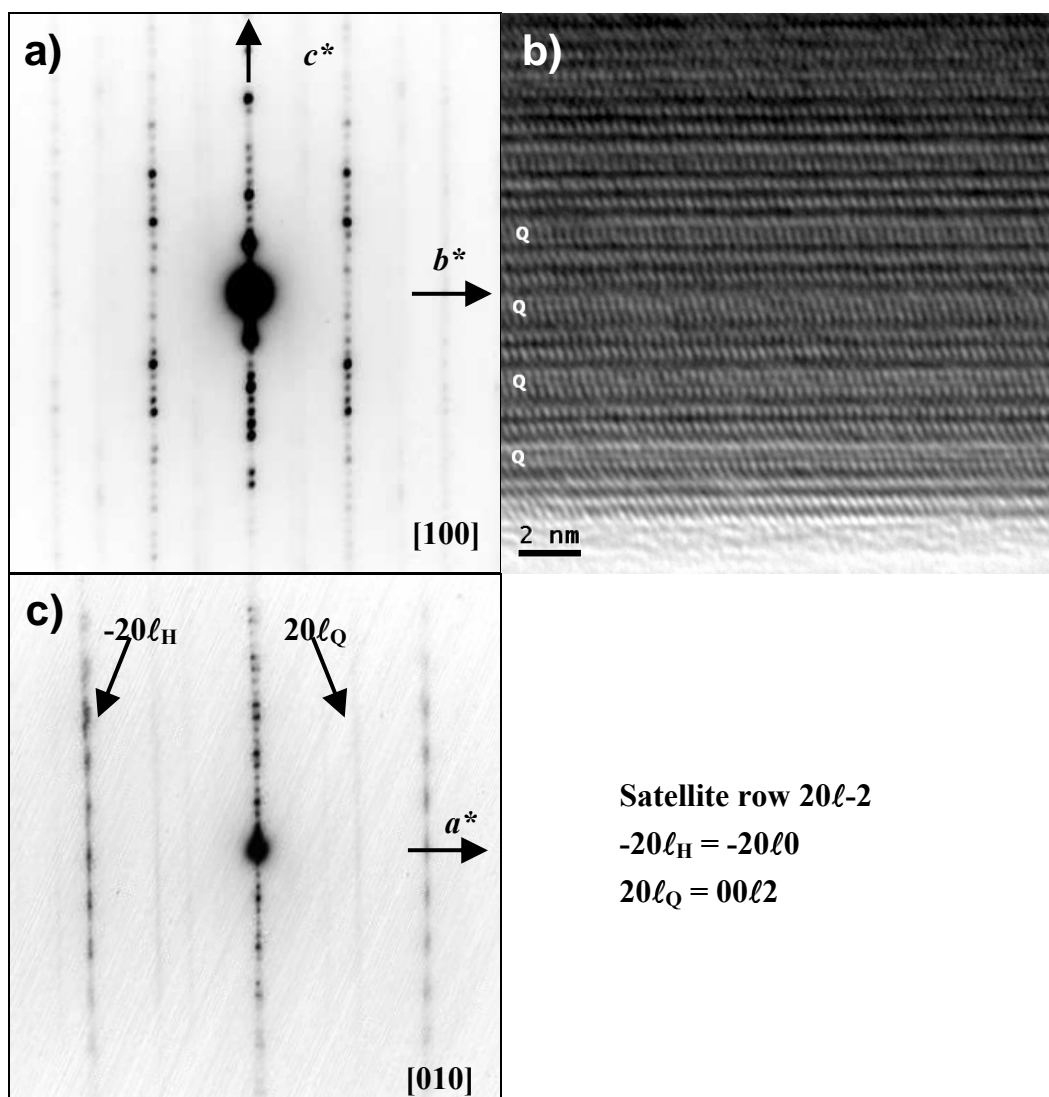


Fig. 5.a) SAED pattern of one crystal of the $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_3$ phase taken along the $[100]$ zone axis, notice the average multiplicity of 4 along c^* . **b)** Corresponding HRTEM image. **c)** SAED pattern taken along $[010]$ zone axis.

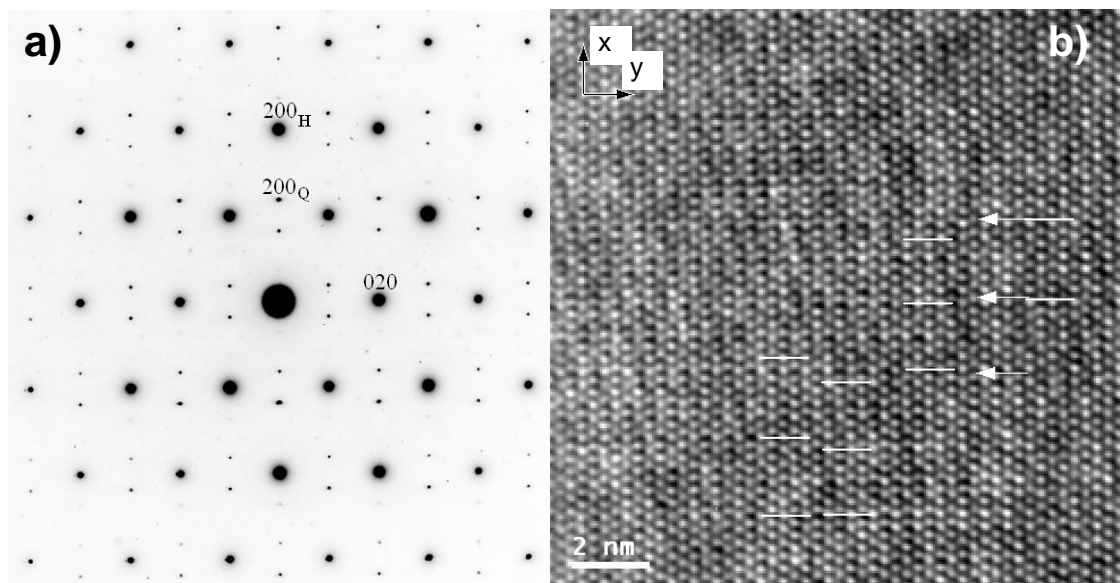


Fig. 6.a) SAED pattern of one crystal of the $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_3$ phase taken along the $[001]$ zone axis. **b)** corresponding HRTEM image. Arrows indicate misfit modulation spacing.

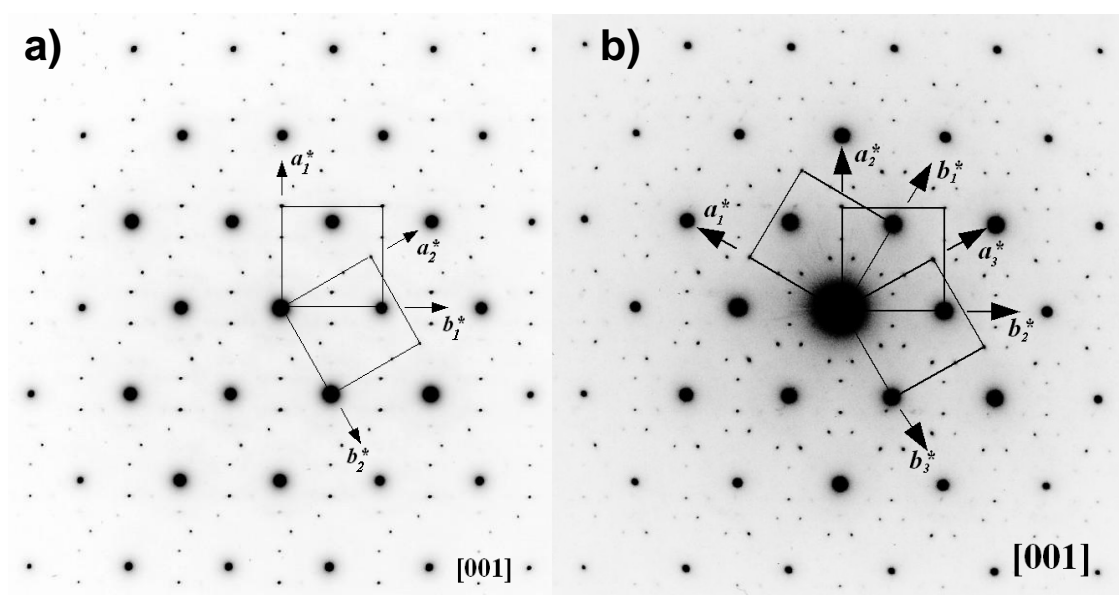


Fig. 7.a-b) different SAED patterns of the $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_3$ phase along $[001]$ zone axis. The two or three Q sub-lattices -related by a rotation of 60 degrees- have been outlined with squares.

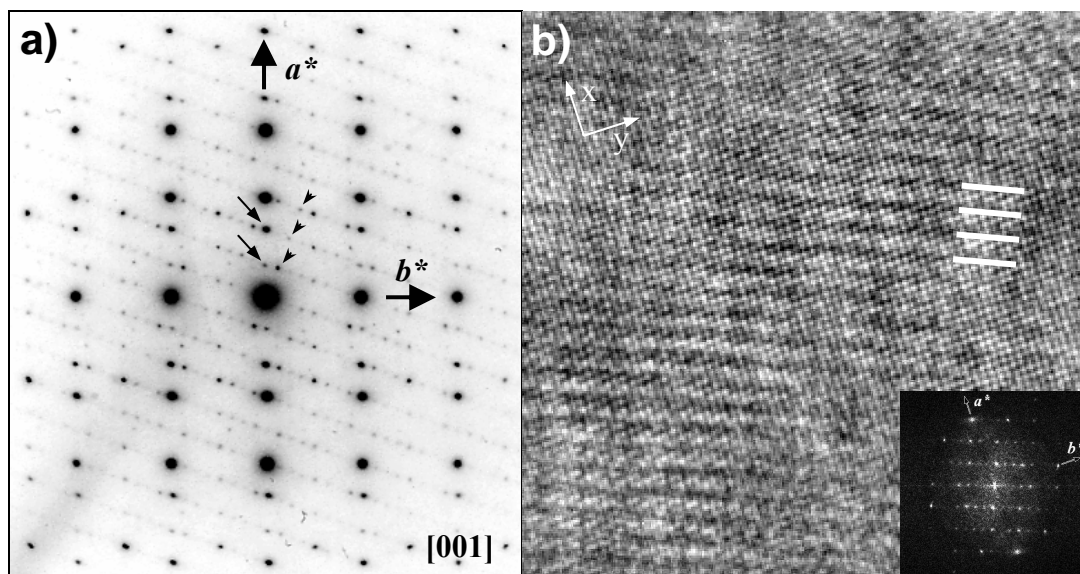


Fig. 11. **a)** [001] zone axis SAED pattern of the phase $(\text{SbS})_{1.19}\text{NbS}_2$, \mathbf{q}_1 and \mathbf{q}_2 satellite reflections are indicated by arrows and arrowheads respectively; **b)** corresponding Wiener-filtered HRTEM image, where the period of the modulation \mathbf{q}_2 has been indicated, inset is the corresponding digital diffraction pattern.

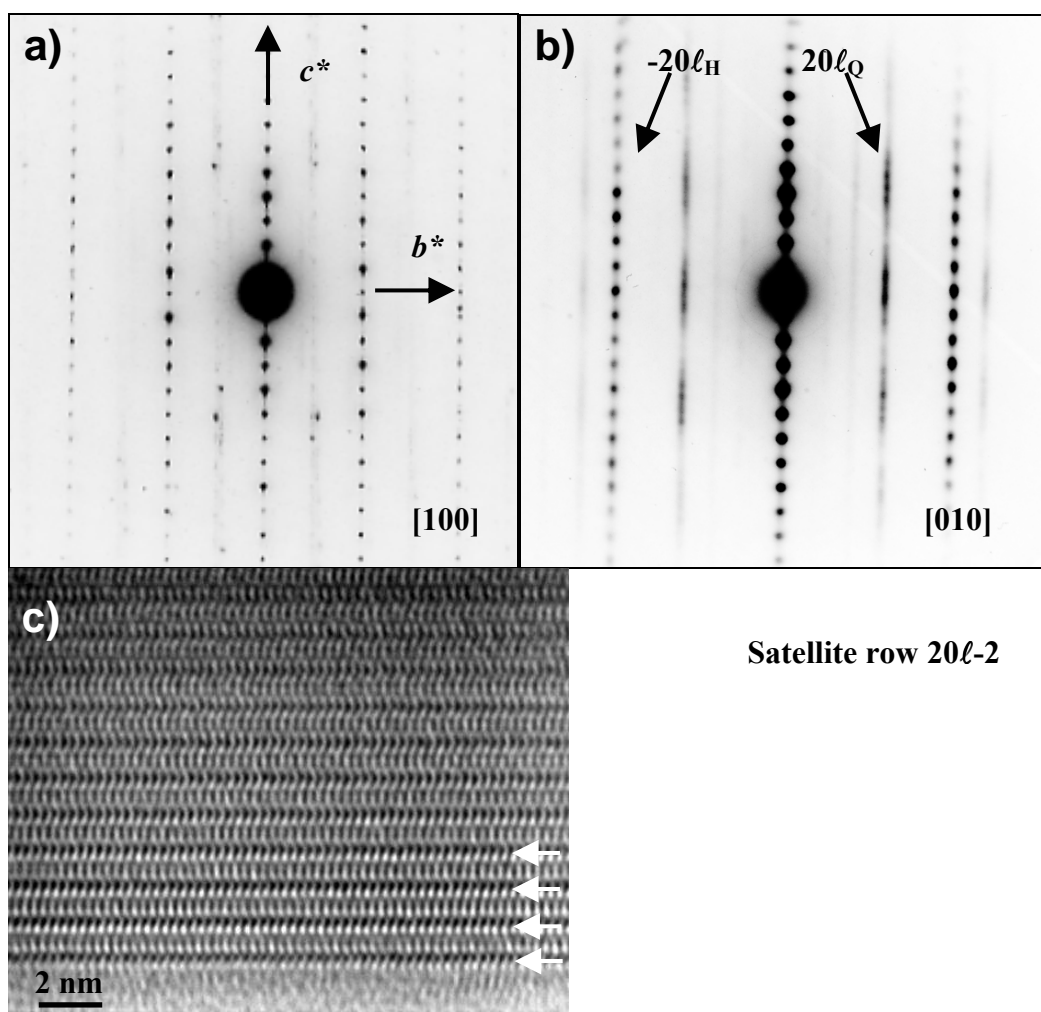


Fig. 12 SAED patterns of the $(\text{SbS})_{1.19}\text{NbS}_2$ phase taken along the [100] **a)** and [010] **b)** zone axes. **c)** HRTEM image taken along the [100] zone axis of the $(\text{SbS})_{1.19}\text{NbS}_2$ phase, some (SbS) Q layers have been marked with arrows.

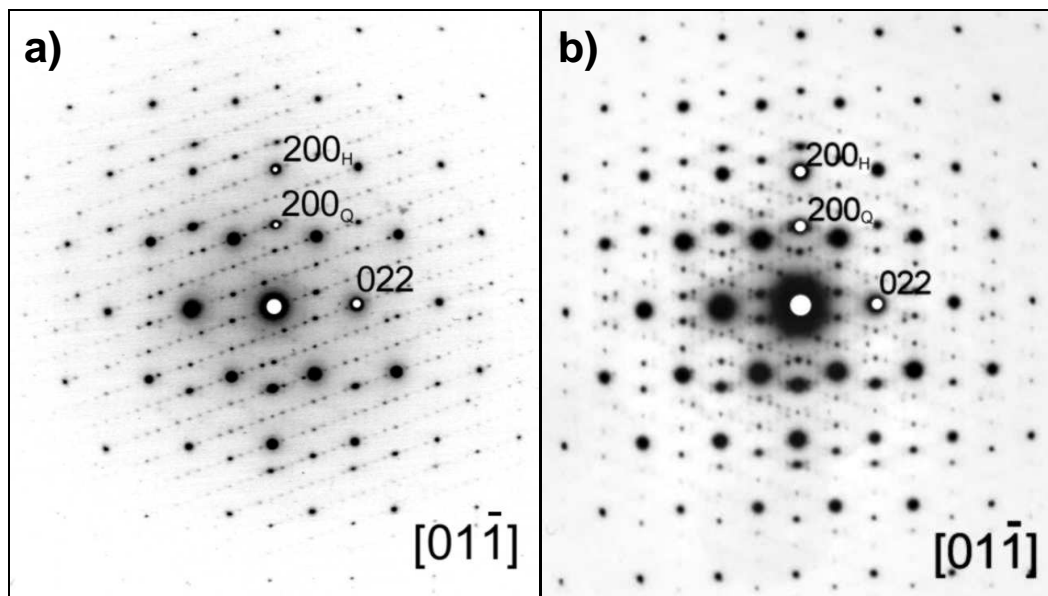


Fig. 13 SAED patterns taken with the electron beam along the $[01\bar{1}]$ zone axis of the $(\text{SbS})_{1.19}\text{NbS}_2$ phase showing one and two orientations of the \mathbf{q}_2 vector in figs. **a)** and **b)** respectively.

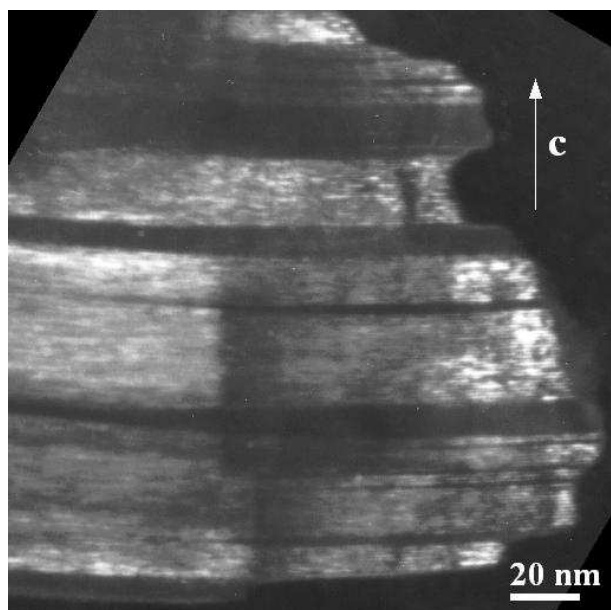


Fig. 14 CDF image of a crystal of the $(\text{SbS})_{1.19}\text{NbS}_2$ phase orientated approximately along the $[010]$ zone axis, the image was acquired by selecting with a small objective lens aperture a group of 20ℓ reflections of the Q sub-lattice.

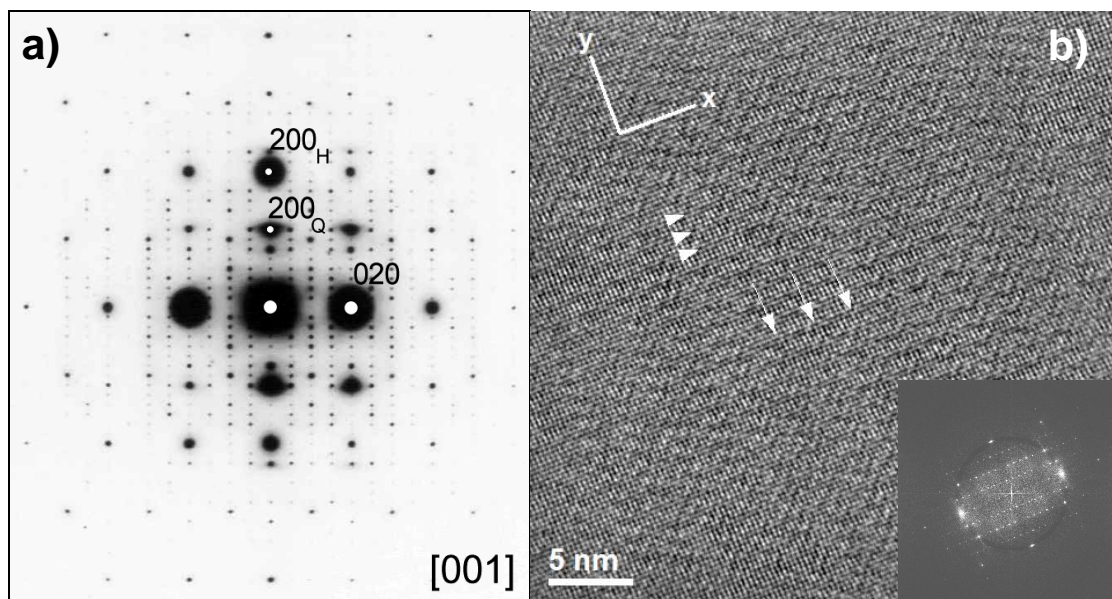


Fig. 15. **a)** [001] zone axis SAED pattern of $(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$, **b)** corresponding Wiener-filtered HRTEM image. Arrow heads indicate the periodicity of the \mathbf{q}_2 modulation, the arrows indicate the coincidence period along the misfit direction \mathbf{a}^* .

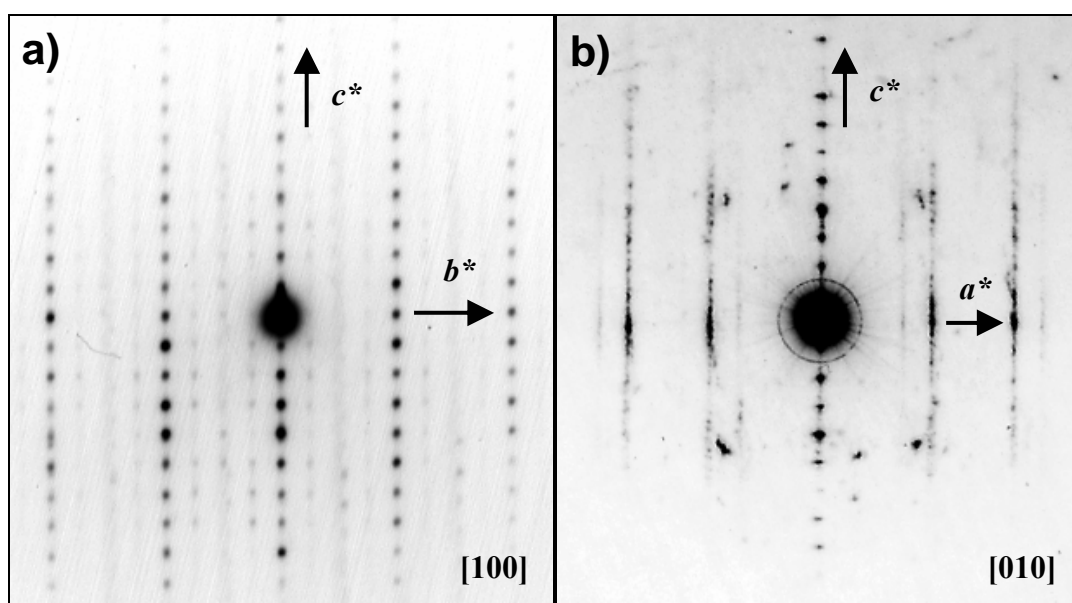


Fig. 16 SAED patterns of the $(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$ phase along the [100] **a)** and [010] **b)** zone axes.

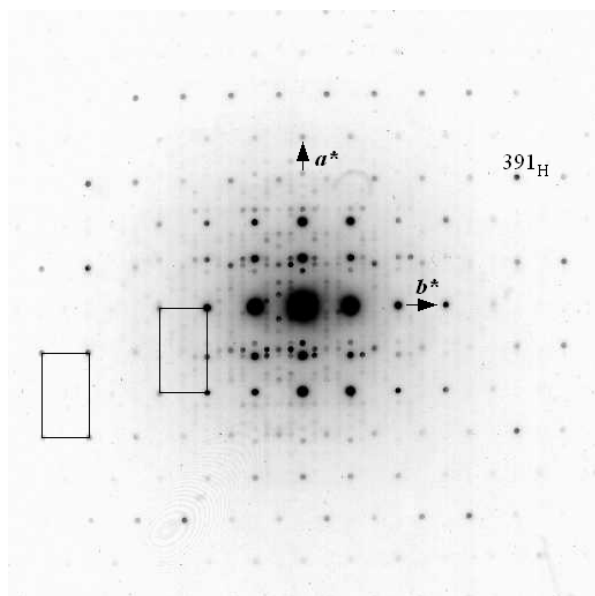


Fig. 17 [001] zone axis microdiffraction pattern of $(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$, the H sub-lattice of reflections has been outlined with rectangles in the ZOLZ and in the FOLZ.

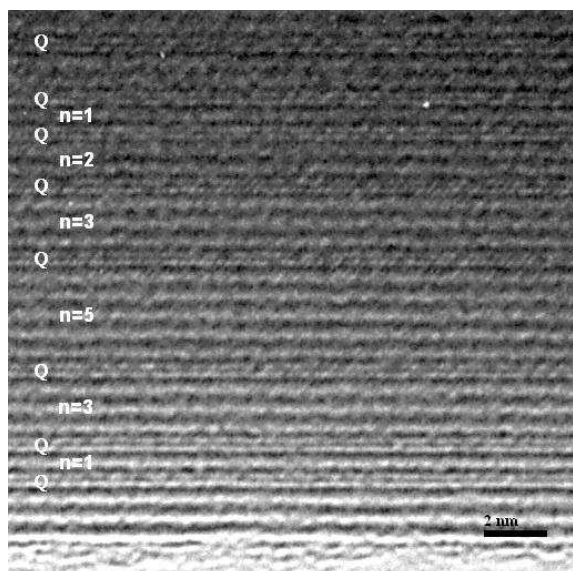


Fig. 18 HRTEM image taken along the [100] zone axis from a crystal flake showing a disordered intergrowth of different $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ members with $n = 1, 2, 3$, and 5 . The two atom thick Q layers have been marked in the micrograph

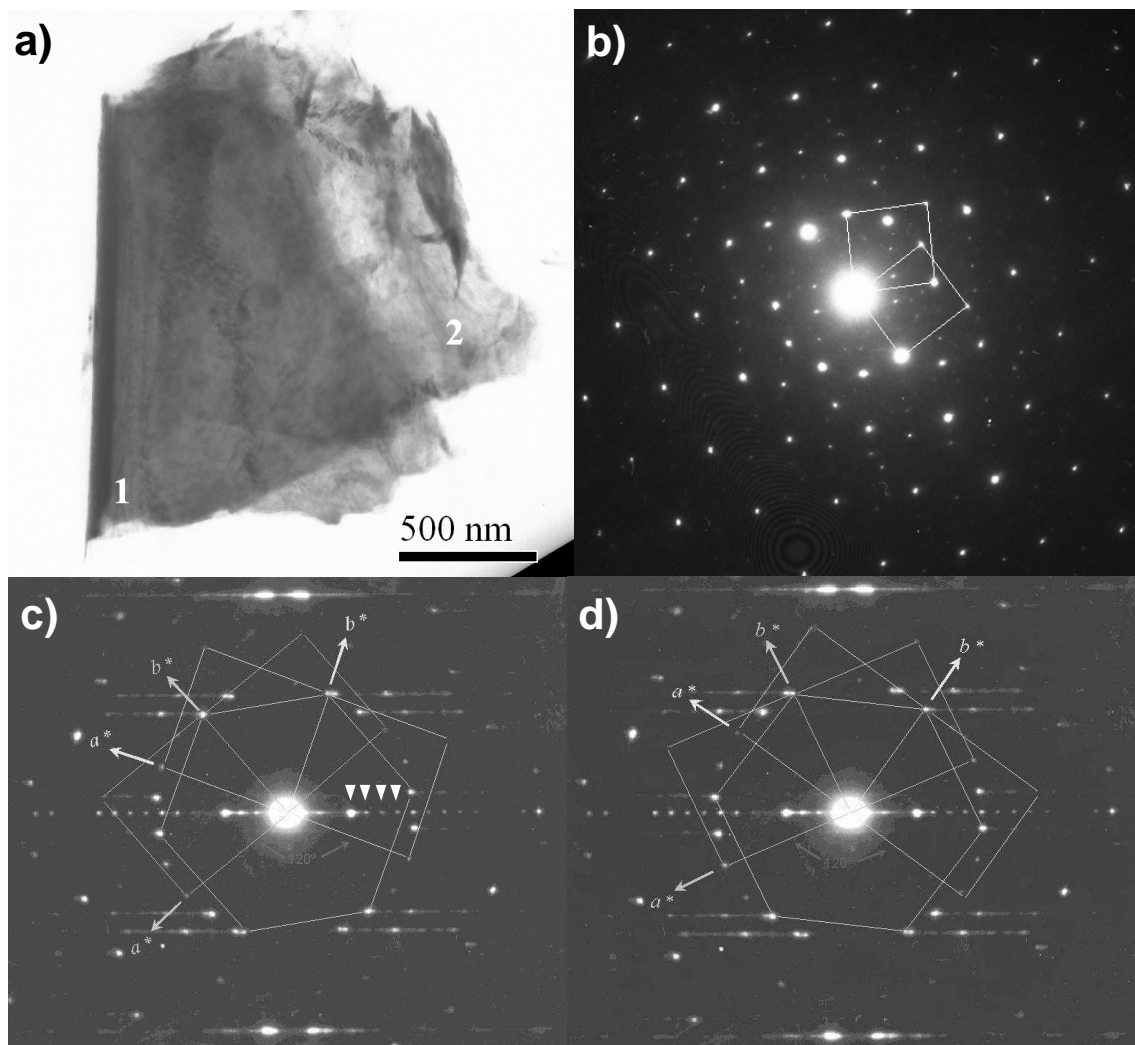


Fig. 19. **a)** Low magnification micrograph of a folded crystal of the $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_3$ phase. **b)** $\sim [001]$ SAED pattern taken on area 2, the pattern shows two orientational variants of the Q sub-lattice. **c-d)** SAED pattern taken on area 1, the basic sub-lattices of reflections corresponding to the upper (**c**) and lower (**d**) part of the curled lamella, (two Q and one H sub-lattice in each pattern) have been outlined. The dense horizontal row of spots marked by arrow heads comes from the curled edge on the left side of the crystal, where the 00ℓ planes are approximately parallel to the electron beam.

3.2.5 SISTEMA Bi-Nb-S

El sistema Bi-Nb-S presenta similitudes con el sistema Sb-Nb-S estudiado en el capítulo anterior ya que en los dos se han encontrado varias fases con estructura laminar de no concordancia que presentan diferentes secuencias de apilamiento. Además, en ambos sistemas se han observado diferentes modulaciones -aparte de la modulación característica originada por el desajuste entre las dos subredes.

En el primer trabajo publicado en este sistema, Gotoh y col. (1989) describen la síntesis de cristales laminares de no concordancia de composición BiNbS_3 a partir de los elementos calentando en ampollas de cuarzo a 800°C . La difracción de rayos X de polvo mostró solo reflexiones tipo 00ℓ bien definidas, siendo el resto débiles y anchas. El espaciado reticular a lo largo de c es de 11.51 \AA por lo que proponen una secuencia de apilamiento $\dots QH\dots$. A partir de estos datos calculan un espesor para la capa Q de 5.54 \AA en comparación con el valor de 5.97 \AA obtenido por Powell y Jacobson (1981) para el NbS_2 . La falta de nitidez observada en las reflexiones hkl con $\ell \neq 0$ sugiere la existencia de desorden de apilamiento.

Oosawa y col. (1989) obtuvieron similares resultados para BiNb_2S_5 , siendo en este caso el espaciado a lo largo de c de 17.44 \AA por lo que proponen una secuencia $\dots QHH\dots$.

Matsuura, y col. (1990) prepararon BiNbS_3 a partir de Bi_2O_3 y Nb_2O_5 , calentando a 700°C en corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ seguido de un recocido en ampolla de cuarzo a 800°C . Posteriormente se crecieron monocristales por CVT con yodo. Estos autores proponen a partir de datos de difracción de rayos X de polvo un parámetro c de 22.91 \AA que correspondería a una secuencia $\dots QHQ'H'\dots$, que es doble al ser las subredes centradas en las caras.

Gotoh y col., (1995) prepararon monocristales de $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$. Por difracción de rayos X de monocristal pudieron refinar ambas subredes con los siguientes parámetros:

subred Q , $F2mm$ $a_Q = 5.752(4) \text{ \AA}$, $b_Q = 36.156(5) \text{ \AA}$, $c_Q = 23.0001(5) \text{ \AA}$,

subred H , $F2mm$ $a_H = 5.7504(9) \text{ \AA}$, $b_H = 3.3306(11) \text{ \AA}$, $c_H = 23.0001(17) \text{ \AA}$,

También observaron reflexiones de superestructura en la subred Q con una multiplicidad de 6 veces el parámetro b_Q debido a la existencia de fronteras de antifase periódicas (APBs) en las láminas BiS. Sin embargo, en su determinación estructural no abordan la modulación incommensurable debida al misfit entre las láminas Q y H .

Nosotros empezamos a trabajar en el sistema Bi-Nb-S en el año 1993, parte de los resultados obtenidos se recogen en un trabajo publicado en 1995 que se incluye al final de este capítulo.

3.2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las seis muestras preparadas en este sistema, ver parte experimental, sección 2.1.5, hemos observado cristales de morfología laminar cuyas imágenes de barrido se muestran más adelante. Las dimensiones de estos cristales pueden llegar a varios milímetros de diámetro y espesores de varias micras. En las muestras de composición nominal BiNbS_3 los cristales observados no muestran facetas $hk0$ bien definidas (principalmente en la muestra preparada a 800°C), sino aristas redondeadas (Fig. 3.2.10.a-b), lo que sugiere que estos cristales han crecido en condiciones de alta sobresaturación; por otra parte, las caras 001 están bien desarrolladas y son en general planas. Los escalones de crecimiento, sin embargo, se observan con claridad pese a que de nuevo sus aristas no muestren caras definidas (Fig. 3.2.10.b-d). En la muestra preparada a 800°C llama la atención que pese a ser cristales laminares, el crecimiento a lo largo de la dirección de apilamiento de las láminas es casi del mismo orden que en el plano laminar, dando lugar a cristales de morfología tabular con los bordes redondeados, sin embargo, en la muestra preparada a 1050°C los cristales presentan una morfología laminar más acusada. Por otra parte, en las muestras de composiciones nominales BiNb_2S_5 y BiNb_3S_7 se han observado cristales tubulares -que se describen aparte en el capítulo 3.3- y cristales con morfología marcadamente laminar. Con frecuencia en los cristales laminares domina la morfología hexagonal tanto en aristas como en escalones de crecimiento (Fig. 3.2.11). En muchos casos, las aristas de las láminas se curvan formando unas estructuras tubulares que se asemejan a pergaminos (Fig. 3.2.11.a). Normalmente los ejes de dichas estructuras tubulares forman un ángulo de 120° . Como veremos en el siguiente capítulo, en los cristales tubulares el curvamiento tiene lugar a lo largo del eje de no coincidencia (*a*) (es decir, entorno al eje *b*), la presencia de variantes orientacionales en la subred *Q* a 60° o 120° hace que la dirección de desajuste entre las subredes *Q* y *H* varíe 120° de un espesor a otro del cristal, provocando ese cambio en la dirección de enrollamiento.

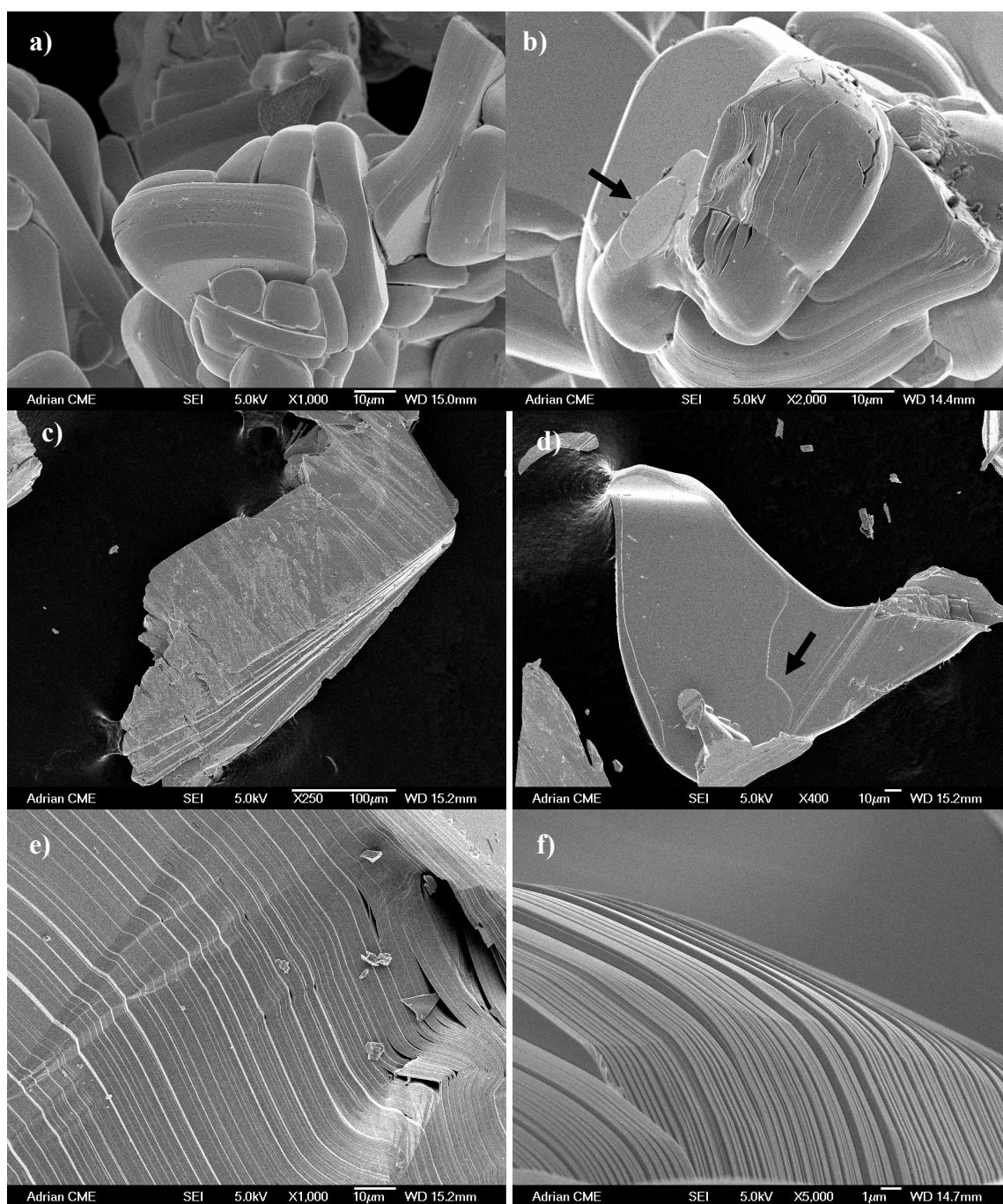


Fig. 3.2.10. Imágenes de microscopía de barrido (SEM) a bajos aumentos de cristales laminares de las muestras de composición BiNbS₃ preparadas a 800°C (**a, b**) y 1050°C (**c, d, e, f**).

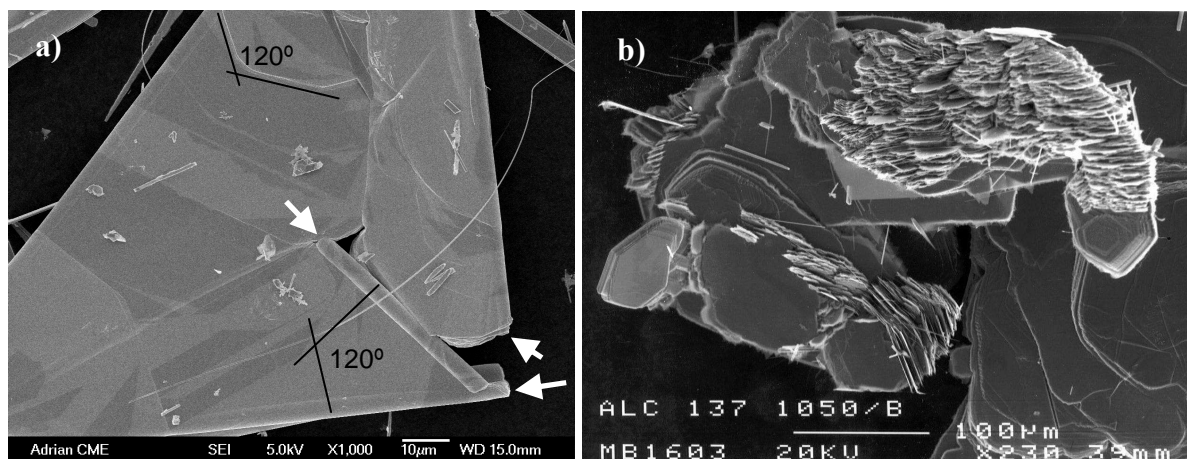


Fig. 3.2.11. Imágenes de microscopía de barrido (SEM) a bajos aumentos de cristales laminares de las muestras de composición BiNb_3S_7 preparadas a 800°C (a) y 1050°C (b).

3.2.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microanálisis de Rayos X (XEDS)

La serie de diagramas de difracción de electrones que aparece en la Fig. 3.2.12 corresponde a diferentes orientaciones de un cristal de la muestra de composición nominal BiNbS_3 (1050°C). Las dos subredes de máximos principales de difracción Q y H que se observan en dichos diagramas han sido excitadas por separado en los diagramas SAED de la Fig. 3.2.12.b. Además, a lo largo del eje a^* hay satélites q_1 debidas al desajuste entre las láminas Q y H y satélites q_2 debidas a las APBs presentes en la subestructura Q de composición BiS , tal y como describen Gotoh y col., (1995). Los cristales de la muestra BiNbS_3 (800°C) dan lugar a diagramas SAED similares, siendo la única diferencia que la modulación q_2 está en algunos casos menos definida.

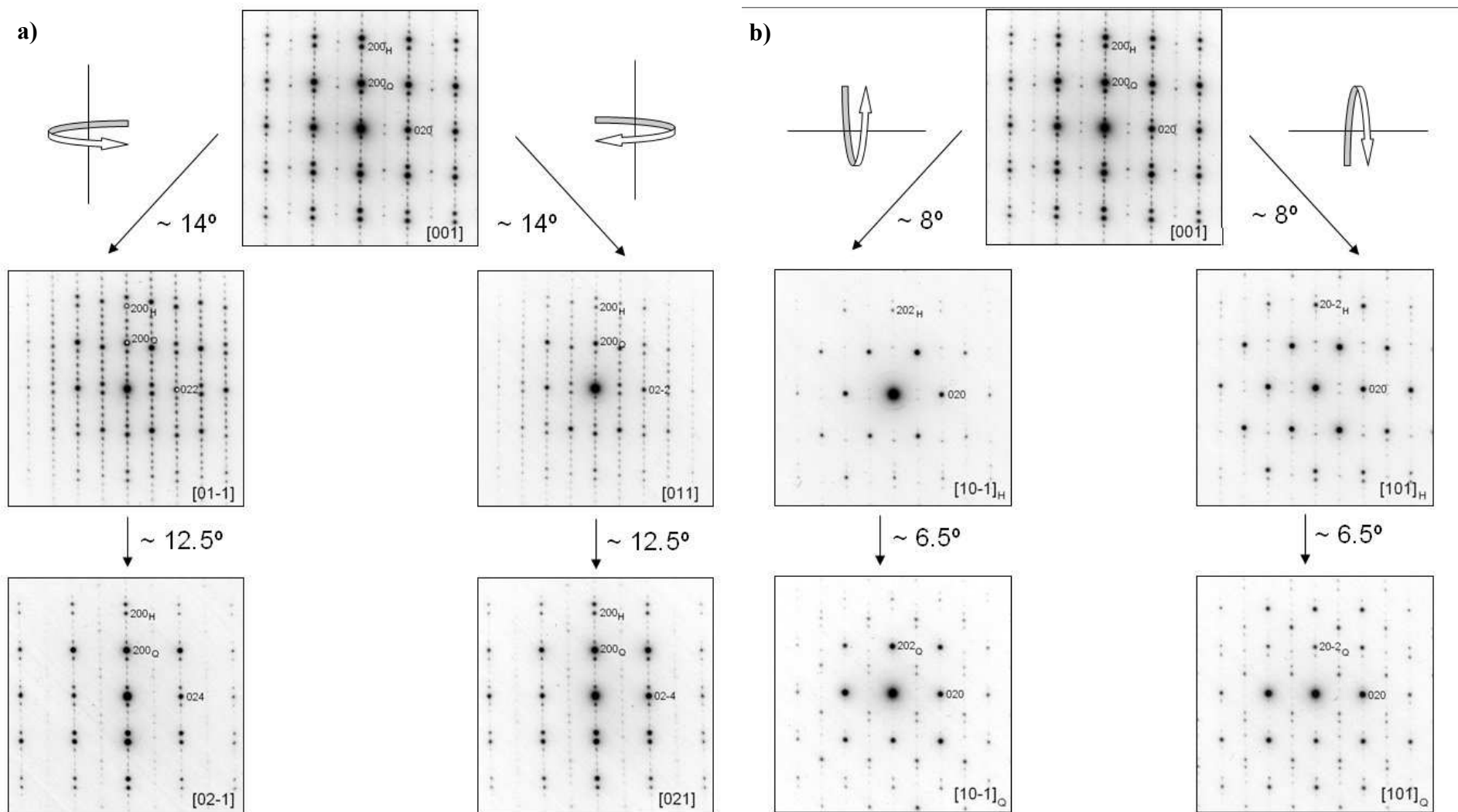


Fig. 3.2.12. Serie de diagramas SAED de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ inclinando entorno a la dirección inconmensurable a^* (a) y entorno a la dirección conmensurable b^* (b).

En la Fig. 3.2.13 se ha comparado un diagrama SAED de un cristal $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ de la muestra BiNbS_3 a 1050°C con el diagrama de difracción de rayos X de monocristal descrito por Gotoh y col., (1995). Se puede observar que este último caso es una aproximación conmensurable a la realidad más compleja mostrada por nuestro diagrama SAED, en donde la modulación es inconmensurable.

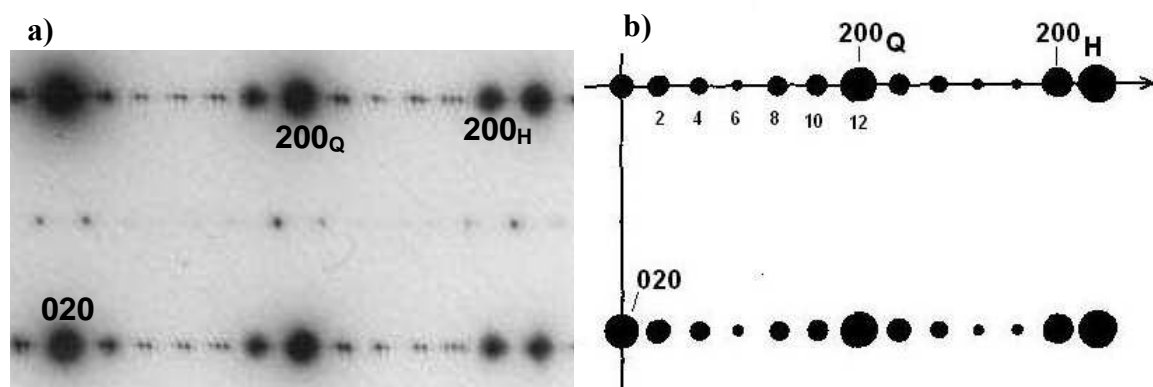


Fig. 3.2.13.a) Diagrama SAED de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ orientado a lo largo del eje de zona $[001]$. **b)** Representación esquemática del diagrama de difracción de rayos X de monocristal de la fase de igual composición descrita por Gotoh y col. (1995).

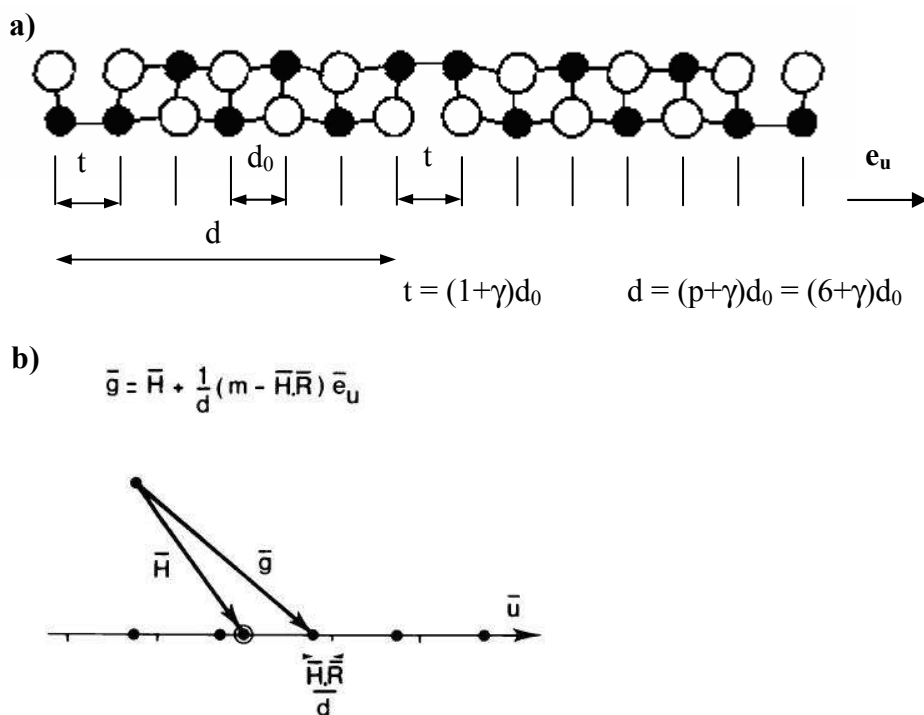


Fig. 3.2.14.a) Estructura formada por defectos planos periódicos de tipo APB. En este caso se introduce un APB cada 6 planos atómicos de la red base, de modo que la superestructura resultante tiene un periodo $d = (p+\gamma)d_0 = (6+\gamma)d_0$. **b)** Las reflexiones satélites asociadas a la superestructura vienen dadas por vectores $\mathbf{g} = \mathbf{H} + 1/d(m - \mathbf{H} \cdot \mathbf{R})\mathbf{e}_u$ (Van Landuyt y col., 1985).

En el diagrama de la Fig. 3.2.15 se puede así observar que los máximos sencillos observados por rayos X se desdoblán en varios satélites en el diagrama SAED, posiblemente debido a la mayor resolución angular obtenida por difracción de electrones y quizás también sea debido a que al difractar por SAED una zona muy pequeña del cristal ésta tenga menos defectos y sea más cristalina. Además se puede ver que la modulación está ligeramente desalineada con respecto al eje a^* .

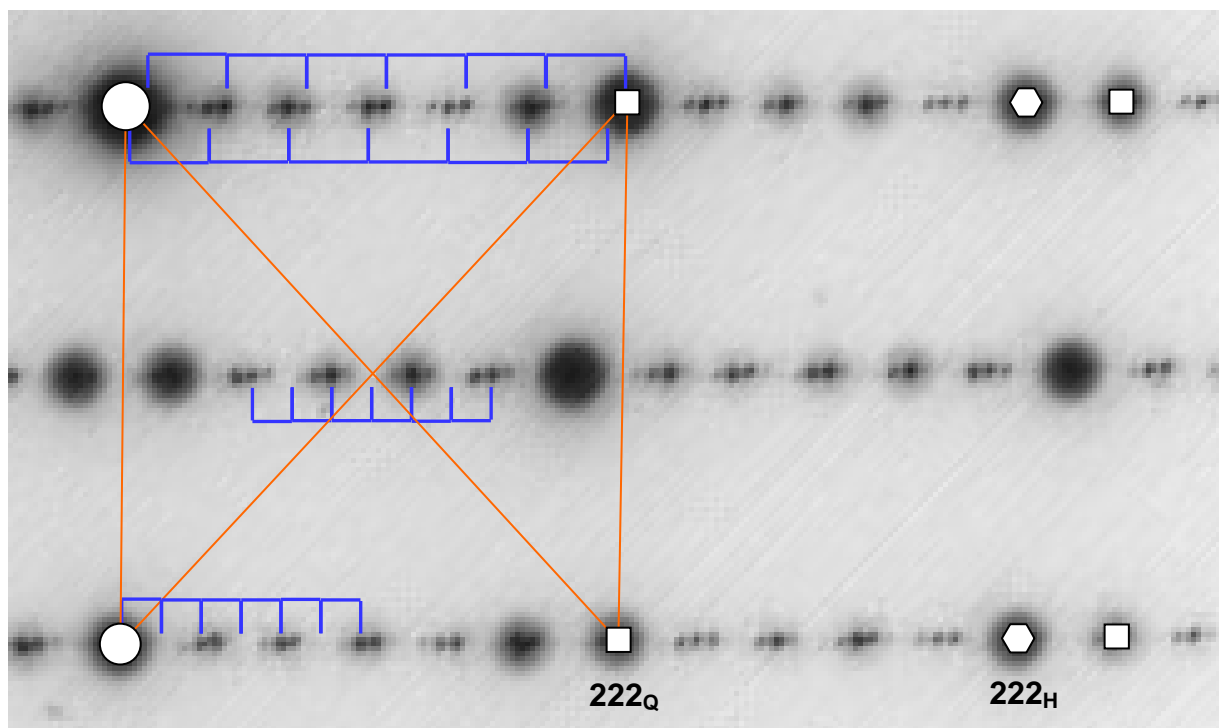


Fig. 3.2.15. Diagrama SAED de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ orientado a lo largo del eje de zona $[01-1]$. En la hilera de reflexiones $h10$ se puede observar como el periodo de la superestructura es en realidad $1/d = 1/(12+\gamma)d_{200Q}$.

Las imágenes de alta resolución (véase la Fig. 3.2.16) correspondientes a esta difracción muestran un contraste altamente ordenado con una periodicidad de 93.3 \AA , que coincide con el menor espaciado observado entre las reflexiones satélites y que corresponde a la celda final de coincidencia, que es de $56 (d_{200})_H \sim 31 (d_{200})_Q$, con un valor de desajuste $(1+\delta) \sim 2 \cdot 31/56 = 1.107$.

En los espectros XEDS de estos cristales solapan las líneas K del azufre, L del niobio y M del bismuto por lo que para obtener análisis más exactos se utilizaron como patrones Bi_2S_3 y 2H-NbS_2 . Como se puede ver en la Tabla 3.2.7, la composición de los cristales se ajusta a la fase $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$.

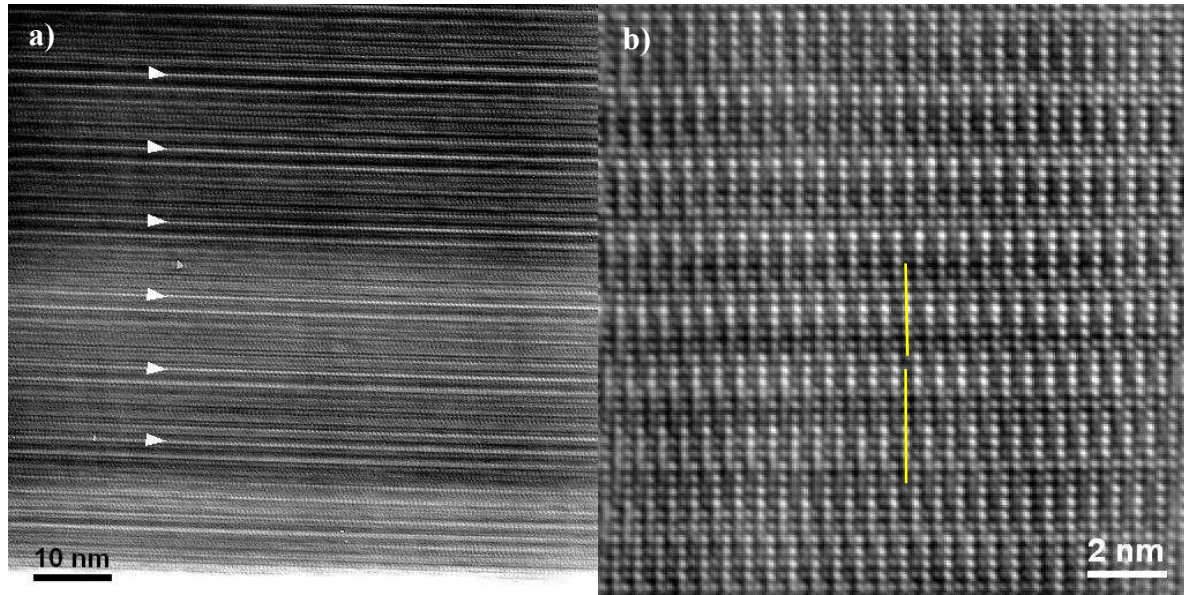


Fig. 3.2.16.a) Imagen TEM de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ orientado a lo largo del eje de zona $[011]$ mostrando una periodicidad de 93.3 Å. **b)** Imagen HRTEM de otro cristal en la misma orientación. Nótese el ligero desalineamiento de las hileras de puntos marcados líneas amarillas.

	$\langle\%\text{Bi}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{Nb}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\langle\%\text{S}\rangle_{\text{XEDS}}$	$\%\text{Bi}_{\text{crist}}$	$\%\text{Nb}_{\text{crist}}$	$\%\text{S}_{\text{crist}}$
800°C	21.2 (6)	20.1 (7)	58.7 (9)	21.3	19.2	59.6
1050°C	21.5 (6)	20.0 (7)	58.6 (9)	21.3	19.2	59.6

Tabla 3.2.7. Datos de la composición. A la izquierda se recogen los datos obtenidos por XEDS y a la derecha la composición obtenida a partir del modelo cristalográfico de la estructura.

Por otra parte, en las muestras BiNb_2S_5 y BiNb_3S_7 - 1050°C se han observado cristales de las fases $(\text{BiS})_{1.17}\text{NbS}_2$ y $(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)_2$ (véase el trabajo incluido al final de este capítulo). Sus diagramas SAED (Figs. 3.2.17 y 3.2.18.a) muestran dos modulaciones distintas: \mathbf{q}_1 y \mathbf{q}_2 . Para la modulación debida al desajuste entre las láminas Q y H los vectores de modulación son: $(\mathbf{q}_1)_Q = \mathbf{a}_H^* \sim 12/7 \mathbf{a}_Q^*$, $(\mathbf{q}_1)_H = \mathbf{a}_Q^* \sim 7/12 \mathbf{a}_H^*$, aunque en ocasiones los vectores básicos \mathbf{a}_Q^* y \mathbf{a}_H^* son ligeramente divergentes. El aproximante semiconmensurable más sencillo a la razón $(1+\delta) \sim 1.18$ medida en los diagramas SAED es $7(d_{200})_Q \sim 12(d_{200})_H$ ($(1+\delta) \sim 1.167$).

La modulación \mathbf{q}_2 (debida a las APBs presentes en la subestructura BiS) no es paralela al eje \mathbf{a}^* , es incommensurable, mal definida, de periodo $\Delta_2 = 12.9 \text{ Å}$ y con un vector de modulación que varía muy sutilmente de un cristal a otro $\mathbf{q}_2 = 1/5(2\mathbf{a}_Q^* \pm \mathbf{b}_Q^*)$ o $\mathbf{q}_2 = 1/13(5\mathbf{a}_Q^* \pm 3\mathbf{b}_Q^*)$. Además, frecuentemente \mathbf{q}_2 aparece maclada y se puede observar intensidad difractada difusa paralela a \mathbf{b}^* -que únicamente atraviesa las reflexiones satélites \mathbf{q}_2 - y que probablemente sea debida a la presencia de planos de macla que limitan dominios con diferente orientación de la modulación \mathbf{q}_2 en una misma lámina. En estos casos, las

reflexiones $(h00)_Q$ presentan además un alargamiento a lo largo de b^* que se puede deber a una pequeña distorsión de la estructura originada por la modulación. Cabe destacar que Gotoh y col., (1995) han descrito una modulación similar en la subestructura (BiS) del compuesto $(\text{BiS})_{1.16}\text{VS}_2$, donde $\mathbf{q}_2 = (\mathbf{a}_Q \pm \mathbf{b})/5$

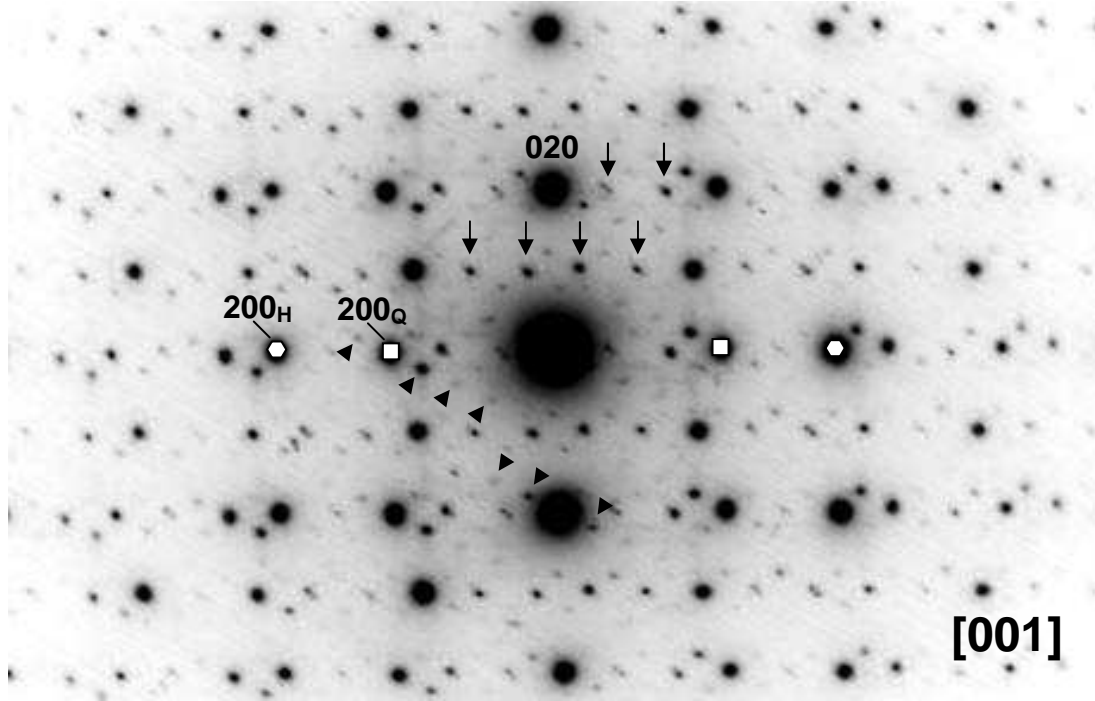


Fig. 3.2.17. Diagrama SAED de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)_2$ orientado a lo largo del eje de zona $[001]$. Las reflexiones satélites \mathbf{q}_1 se han señalado por flechas y las reflexiones satélites $\mathbf{q}_2 \sim 1/5(2\mathbf{a}_Q^* \pm \mathbf{b}_Q^*)$ se han indicado con cabezas de flecha.

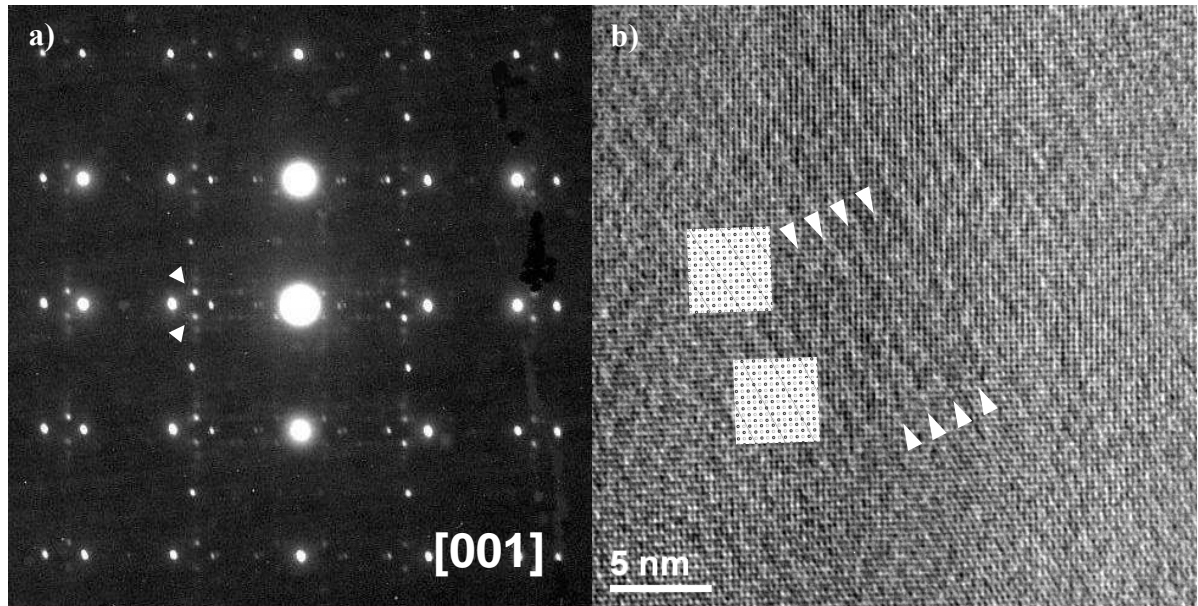


Fig. 3.2.18.a) Diagrama SAED de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.17}\text{NbS}_2$ orientado a lo largo del eje de zona $[001]$. b) Correspondiente Imagen HRTEM, las franjas debidas a la modulación \mathbf{q}_2 indicadas por cabezas de flecha son aproximadamente paralelas a los planos $(530)_Q$. Se han insertado dos posibles modelos esquemáticos mostrando la secuencia de APBs con una periodicidad de 13 Å.

En las muestras de composición nominal BiNb_2S_5 se ha encontrado otra fase con estructura laminar no concordante que ha sido observada solo ocasionalmente. Las dimensiones de las celdas unidad de las subestructuras se han determinado por TEM (Fig. 3.2.19). La subred Q es triclinica: $a_Q = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 17.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.26^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 88.8^\circ$. La subred H es monoclinica: $a_H = 3.3 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 17.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.26^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

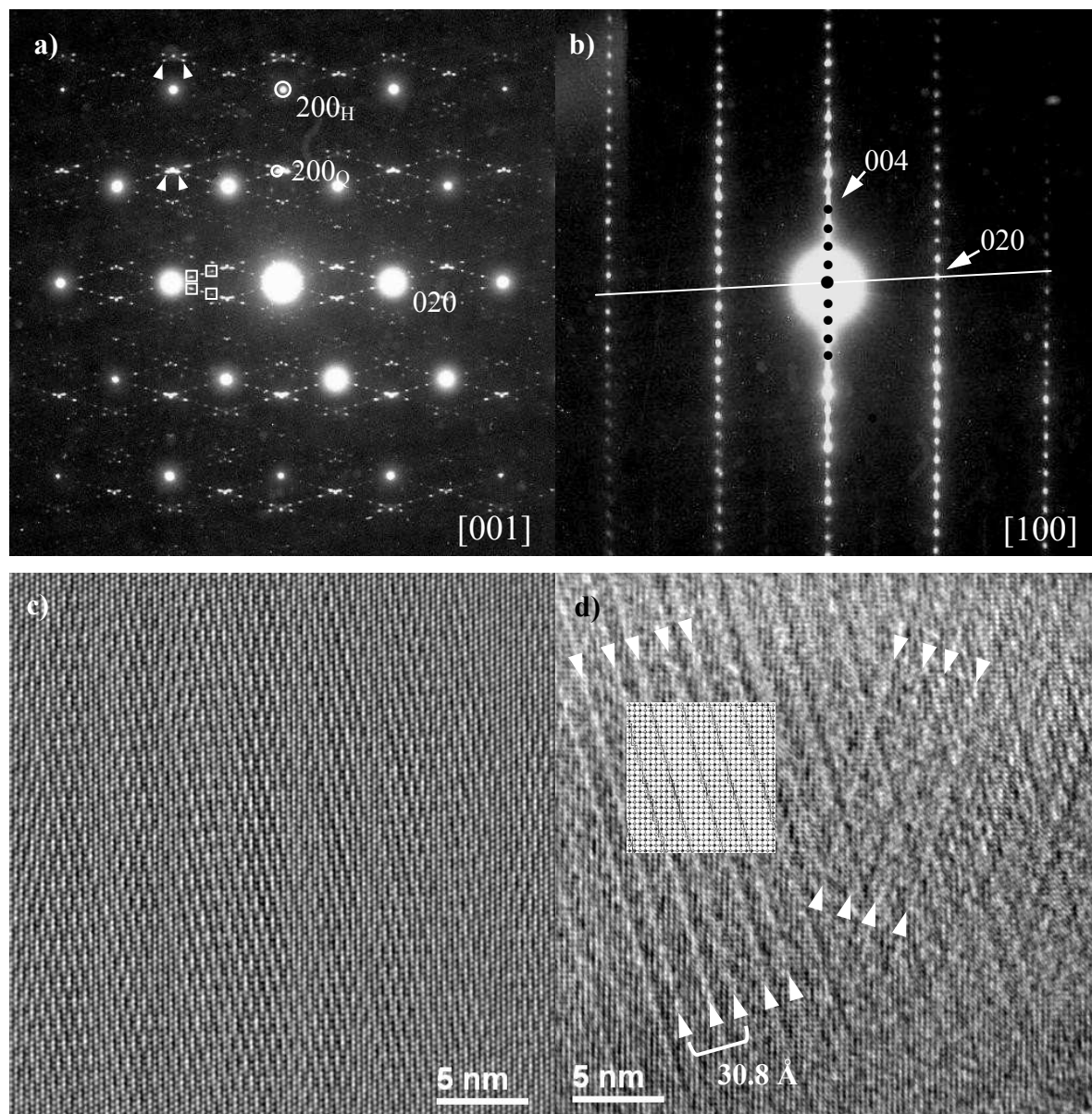


Fig. 3.2.19.a) Diagrama SAED de un cristal de la fase $(\text{BiS})_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$ orientado a lo largo del eje de zona [001]. Las franjas debidas a la modulación q_2 indicadas por cabezas de flecha son aproximadamente paralelas a los planos $(270)_Q$. **b)** Diagrama SAED en el eje de zona [100]. **c, d).** Imágenes HRTEM a lo largo del eje de zona [001]. Se ha insertado un posible modelo esquemático mostrando la secuencia de APBs con dos diferentes espaciados.

En los diagramas SAED a lo largo del eje de zona [001] (véase la Fig. 3.2.19.a)) se observa que los vectores básicos \mathbf{a}_Q^* y \mathbf{a}_H^* son ligeramente divergentes, y que además la subred Q está maclada. Los vectores de la modulación debida al desajuste son: $(\mathbf{q}_1)_Q = \mathbf{a}_H^* \sim 12/7 \mathbf{a}_Q^*$, $(\mathbf{q}_1)_H = \mathbf{a}_Q^* \sim 7/12 \mathbf{a}_H^*$. El aproximante semiconmensurable más sencillo a la razón $(1+\delta) \sim 1.16$ medida en los diagramas SAED es de nuevo $7 (d_{200})_Q \sim 12 (d_{200})_H$ ($(1+\delta) \sim 1.167$). El apilamiento de las láminas en estos cristales (véase la Fig. 3.2.19.b)) tiene un periodo de 17.4 Å que corresponde a una secuencia ... QHH Por tanto, la estequiometría de esta fase es: $(\text{BiS})_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$.

De nuevo la presencia de una segunda modulación \mathbf{q}_2 a lo largo de una dirección no sencilla induce una distorsión en la subred Q , que deja de tener ejes \mathbf{a}^* y \mathbf{b}^* ortogonales y se observa un desdoblamiento de las reflexiones $(h00)_Q$ en el diagrama SAED. Dicha modulación tiene un periodo $\Delta_2 = 30.8$ Å y un vector de modulación $\mathbf{q}_2 = 1/38(2\mathbf{a}^* \pm 7\mathbf{b}^*)$. En la imagen de alta resolución de la Fig. 3.2.19.d) se observan dos dominios parcialmente superpuestos de la modulación \mathbf{q}_2 . El hecho de que esta modulación esté siempre maclada, teniendo las dos variantes aproximadamente la misma intensidad, nos hace pensar que los dominios ocurren en láminas diferentes. Además, a diferencia de cómo ocurría con la fase anteriormente descrita, los máximos $(h00)_Q$ están muy bien definidos, lo que sugiere una correlación a largo alcance dentro de cada lámina.

3.2.5.3 Difracción de Rayos X de monocristal

El compuesto con estructura laminar no concordante $(\text{BiS})_{1.167}(\text{NbS}_2)_2$ se ha refinado como una estructura compuesta conmensurable usando datos de difracción de rayos X de monocristal y radiación Mo K_α ($\lambda = 0.71073$ Å). La estructura puede ser descrita como láminas de composición BiS perpendiculares a \mathbf{c}^* intercaladas con bicapas de tres átomos de espesor cada una y de composición NbS₂ (Fig. 3.2.20). La subestructura que describe las láminas BiS tiene los mismos ejes \mathbf{b} y \mathbf{c} que la subestructura que describe las láminas NbS₂, sin embargo, hay un desajuste en la dirección \mathbf{a} . Se ha utilizado una supercelda monoclinica $a = 39.81(5)$ Å, $b = 5.772(1)$ Å, $c = 17.411(4)$ Å, $\alpha = 93.20(6)^\circ$, $Z = 24$ para describir una superestructura conmensurable con grupo espacial $P-1$. Solo se han incluido en el refinamiento las reflexiones básicas, que corresponden a ambas subceldas con centraje tipo C y parámetros $a_H = a/12$ y $a_Q = a/7$, permaneciendo sin cambios los ejes b y c . Las láminas BiS de dos átomos de espesor tienen una estructura en bloques de modo que a lo largo de \mathbf{a}

hay una alternancia de 3 y 4 celdas unidad de una estructura tipo NaCl. Dichos bloques están limitados por APBs en los que hay pares Bi-Bi y S-S. Este tipo de modulación es similar al que tiene lugar en la subred BiSe o BiS en las estructuras $(\text{BiSe})_{1.09}\text{TaSe}_2$ (Petricek y Cisarova, 1993) o $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ (Gotoh y col., 1995) respectivamente, donde bloques de 3 celdas unidad con estructura tipo NaCl están separados por APBs.

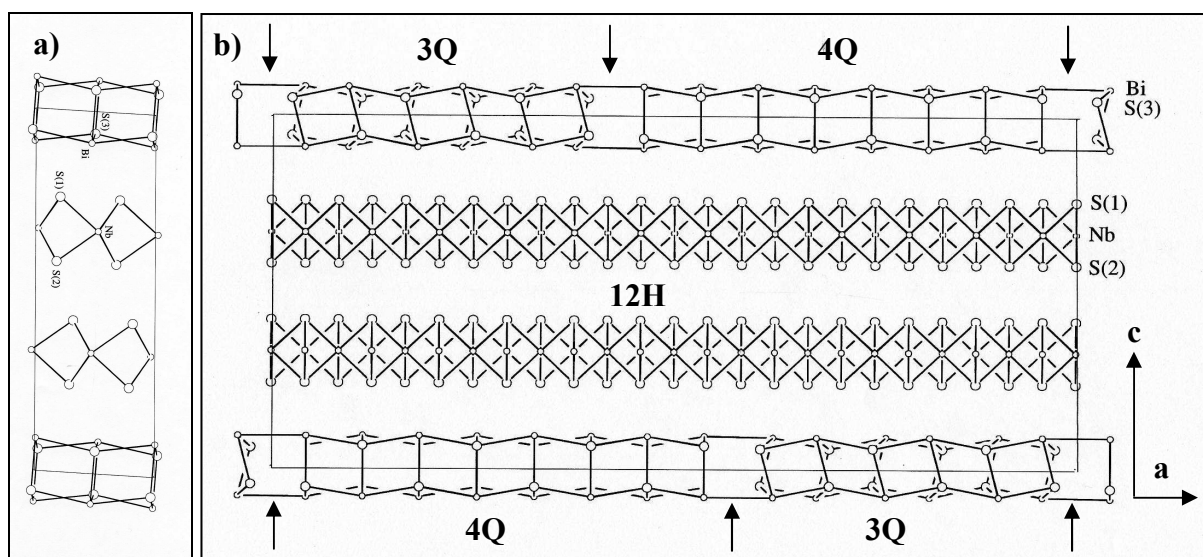


Fig. 3.2.20. Proyección a lo largo de las direcciones [100] **a)** y [010] **b)** de la estructura del compuesto $(\text{BiS})_{1.167}(\text{NbS}_2)_2$, se han señalado con flechas las fronteras de antifase (APBs). A. D. Rae, S. Schmidt R. L. Withers, A. Gómez Herrero, & L. C. Otero-Díaz "The Misfit Layer Structure of $(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)_2$ ", Trabajo sin publicar.

A TEM and XRD Study of $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2)_n$ Misfit Layer Structures

L.C. Otero-Diaz, R.L. Withers^{*,1}, A. Gomez-Herrero, T.R. Welberry*, S. Schmid*

Departamento Quimica Inorganica, Facultad Quimicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain; and *Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra, A.C.T. 0200, Australia

Abstract

Monolayer and bilayer lamellar misfit layered chalcogenides within the BiS-NbS_2 system have been synthesized and studied via TEM and XRD. Both BiS and NbS_2 parent substructures are shown to have very close to orthorhombic symmetry in the former case, but definite monoclinic symmetry in the latter. Stacking disorder and its effect upon electron diffraction patterns is investigated via higher order Laue zone (HOLZ) diffraction. In addition to the usual set of reflections for such systems, an additional set of weak, somewhat diffuse satellite reflections (not previously reported before for any other misfit layered chalcogenide) have been observed. Bilayer tubular crystals have also been studied by XRD. A close relationship with the corresponding lamellar bilayer phase is established, and some unusual features of its reciprocal lattice are pointed out.

Copyright © 1995 Academic Press. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1995.1133>

3.3 Estructuras compuestas de morfología tubular: sistema Bi-Nb-S, $(BiS)_{1+\delta}(NbS_2)_n$, $n=1, 2, 3, 4, \dots\infty$

La obtención de materiales inorgánicos en forma de nanotubos es hoy día un área activa de investigación ya que sus reducidas dimensiones y peculiar morfología además de modificar sus propiedades intrínsecas, les proporcionan una baja densidad, alta porosidad y una gran relación superficie/masa. Los nanotubos de carbono, descubiertos por Iijima en 1991 mediante TEM, son los primeros materiales sintetizados con morfología tubular y dimensiones nanométricas. Tenne y col. (1992) han observado mediante TEM estructuras poliédricas y cilíndricas de tamaño 10 a 100 nm en el compuesto semiconductor WS_2 , que presenta una estructura en capas en cierto modo análoga a la de los nanotubos del carbono. La preparación de cristales con morfología tubular de dimensiones nanométricas se ha extendido a un amplio rango de materiales inorgánicos que en muchos casos tienen una estructura laminar (Rao y Nath, 2003; Tenne, 2006). Por ejemplo, Nath y Rao (2002) han obtenido mediante reducción con H_2 a alta temperatura nanotubos de disulfuros de los metales de transición de los grupos 4 y 5 partiendo de los trisulfuros correspondientes.

Se han observado cristales tubulares en minerales del grupo de las serpentinas, como el crisotilo $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (Bragg y Clarinbull, 1965), cuya tendencia a curvarse parece ser debida al desajuste entre las láminas tetraédricas (T) -de composición $Si_2O_5^{2-}$ - y octaédricas (O) -de composición $Mg_3(OH)_4^{2+}$. Yada (1971) en un estudio por TEM del crisotilo observa tubos con láminas en espiral sencilla o múltiple, tubos con láminas concéntricas, así como tubos cilíndricos y cónicos. En general dichos tubos tienen una estructura quiral. Por otra parte, el mineral cilindrita, de fórmula ideal $\sim Pb_3FeSn_4Sb_2S_{15}$, presenta una estructura tubular que ha sido estudiada entre otros por Williams y Hyde (1988), Wang y Kuo (1991), Wang y Buseck (1992) y más recientemente por Kaden y col. (2010). La cilindrita es una sulfosal perteneciente a la familia de los MLCs. Su compleja estructura puede ser descrita por un apilamiento ordenado de dos tipos de capas (Q y H) con una secuencia $\dots QH\dots$. La composición de las capas es variable, siendo $[(Pb,Sb,Sn^{2+})S]$ para la subestructura Q y $[(Sn^{4+},Fe)S_2]$ para la subestructura H . La dirección de apilamiento de las capas coincide con la dirección radial del tubo. Ambas subestructuras (Q y H) presentan simetría triclinica y son mutuamente inconmensurables en las dos direcciones del plano laminar. La estructura de la sulfosal sintética levyclaudita-(Sb), perteneciente al grupo de minerales de la cilindrita, se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal mediante grupos superespaciales en (3+2) dimensiones (Evain y col., 2006).

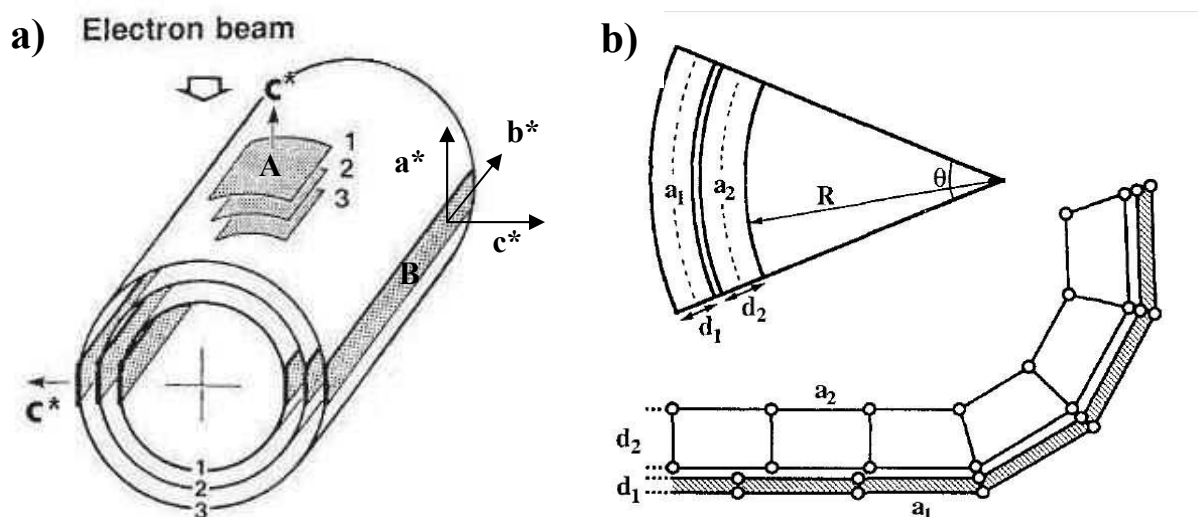


Fig. 3.3.1.a) Esquema de un cristal con estructura laminar y morfología tubular. Se ha indicado la orientación de las láminas que lo constituyen frente al haz de electrones (Adaptado de Iijima, 1991). **b)** Representación de la transformación de una estructura plana incommensurable en una estructura curvada de radio R y ajuste semicommensurable $a_1 = ma_Q \sim a_1 = na_H$. (Bernaerts y col., 1997)

Más relacionados con el sistema Bi-Nb-S se encuentran los compuestos de composición $(\text{PbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$, estudiados por Amelinckx y col. (1996) y Bernaerts y col. (1997), que dan lugar a cristales con morfología tubular y tienen estructuras moduladas laminares no concordantes formadas por el apilamiento ordenado de capas Q (PbS) y H (NbS_2)_n (Guemas y col. 1988, Wiegiers y col. 1990, Auriel y col. 1993). En este caso, la diferencia entre los parámetros reticulares de las subredes Q y H ($\sim 60\%$) es demasiado grande para ser acomodada mediante la curvatura de la estructura, como ocurre por ejemplo en el caso del crisotilo (desajuste de $\sim 4\%$). En su lugar, la interacción entre las dos subredes promedio hace que éstas presenten una modulación mutua en general incommensurable. La idea de Bernaerts y col. (1997) se basa en que al formarse un núcleo laminar asimétrico (QH o HQ) éste se curva espontáneamente porque así se pasa de un ajuste incommensurable entre las subredes ($ma_Q \neq na_H$) a una supercelda de coincidencia en la que $ma_Q = na_H$ (véase la Fig. 3.3.1.b)). Diferentes relaciones *Vernier* ($ma_Q = na_H$) darán lugar a distintos radios de curvatura. Una vez formado el núcleo curvado la estructura tubular actúa como plantilla y el tubo continúa creciendo.

El crecimiento de este tipo de materiales para formar estructuras tubulares está determinado por la marcada anisotropía de sus estructuras cristalinas, que en la mayoría de los casos son de tipo laminar. Las fuerzas de enlace intralaminar son mucho mayores que las interlaminares, de modo que se favorece un mecanismo de crecimiento bidimensional en el

que la velocidad de crecimiento a lo largo de la dirección de apilamiento de las láminas es mucho menor.

Por otra parte, Kaden y col. (2010) han observado en cristales de cilindrita que la dirección de mayor velocidad de crecimiento coincide con la de mayor desajuste entre las láminas, ya que se producen escalones (*steps*) y rincones (*kinks*) en la superficie perpendicular a dicha dirección, siendo estos lugares los preferidos para la incorporación de átomos durante el crecimiento. Si bien en la cilindrita esto supone una velocidad de crecimiento mucho mayor a lo largo de $[010]$ que a lo largo de $[001]$, en el caso de los cristales tubulares del sistema Bi-Nb-S estudiados en este capítulo, implicaría que la velocidad de crecimiento sería $[100] > [010] \gg [001]$, siendo $[100]$ la dirección de arrollamiento de las láminas y dirección de no concordancia, $[010]$ el eje axial de los tubos y dirección de coincidencia y $[001]$ la dirección radial de los tubos y dirección de apilamiento de las láminas (véase la Fig. 3.3.1.a).

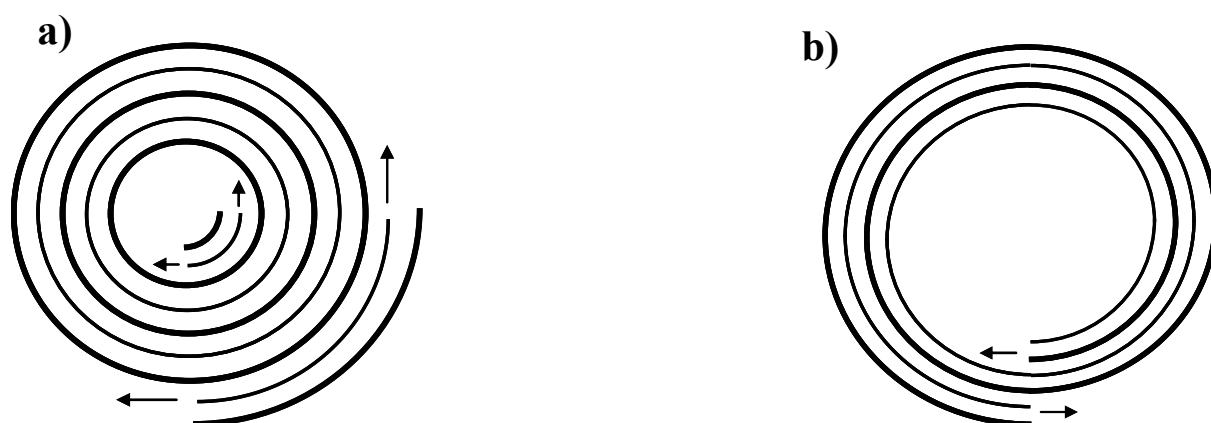


Fig. 3.3.2 Esquema de un cristal con morfología tubular y crecimiento en láminas concéntricas **a)** y crecimiento en láminas en espiral **b)**.

Según Remškar y Mrzel (2003), en los nanotubos de metales de transición como MoS_2 y WS_2 se produce un gradiente de tensiones desde el exterior hacia el interior, de modo que la acumulación de tensión en las capas internas impide que se introduzcan átomos intersticiales en el núcleo pero no en la corteza, además también puede dar lugar a cambios en la quiralidad de los tubos desde el núcleo hacia la corteza. Los átomos intersticiales aumentan la interacción entre láminas de modo que el crecimiento pasa de ser lámina a lámina en el núcleo a otro de doble lámina en el exterior. Esto puede tener importancia en el sistema Bi-Nb-S, puesto que en las fases $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ con $n > 1$ se pueden introducir átomos intersticiales entre las capas de NbS_2 .

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) XEDS, XWDS

Se han observado cristales de morfología cilíndrica y dimensiones variables únicamente en las muestras de composición BiNb_2S_5 y BiNb_3S_7 . Los tubos tienen una longitud máxima de $\ell=2$ mm, diámetros externos que alcanzan $\phi_{\text{ext}}=0.1$ mm y diámetros internos que miden desde $\phi_{\text{ext}}=2-10$ μm hasta varias decenas de micras. Los cristales tubulares están formados por enrollamiento de láminas curvadas, son huecos y tienen los extremos abiertos (Figs. 3.3.3, 3.3.4, 3.3.5). También se han observado láminas planas con los bordes curvados (Figs. 3.3.4.a-c, 3.3.5.a). Muchos cristales tubulares muestran crecimiento discontinuo en dos o más etapas (Figs. 3.3.3.b y 3.3.4.d), como ya observó Yada en los crisotilos (Yada, 1971).

Los escalones de crecimiento que aparecen en la superficie de los tubos tienen un espesor pequeño por lo que el frente de crecimiento tiene un grosor de solo unas pocas láminas (Figs. 3.3.3.d y 3.3.4.f). Por otra parte, en la superficie a menudo se observan franjas que discurren paralelas al eje de los tubos, las cuales según Kaden y col. (2010) indican una segmentación de las láminas (véanse las Figs. 3.3.3.a,f, 3.3.4.e y 3.3.5.c).

La corrugación que se observa en las láminas más internas de los tubos (Figs. 3.3.3.c,d, 3.3.4.f y 3.3.5.c) parece indicar que dichas láminas han crecido constreñidas en el espacio vacío del núcleo de los tubos, lo que demuestra que parte del crecimiento de los cristales tubulares ocurre hacia el interior del tubo. Además, en muchos casos por debajo de un diámetro interno crítico del orden de 5 μm no se observa apenas crecimiento hacia el interior del tubo sino que éste tiene lugar en espiral a lo largo del eje tubular (Fig. 3.3.3.b,c). Esto no excluye que haya una importante componente de crecimiento también hacia el exterior del tubo, puesto que hemos observado cristales tubulares interpenetrados y escalones de crecimiento en las capas exteriores (Fig. 3.3.3.d,e). El hecho de que la estructura curvada continúe creciendo hacia fuera evitando el obstáculo del tubo que se observa en la Fig. 3.3.3.e) parece indicar que al menos en este caso el crecimiento no es en espiral -con un frente que avanza continuamente- sino mediante láminas concéntricas apiladas una encima de la otra.

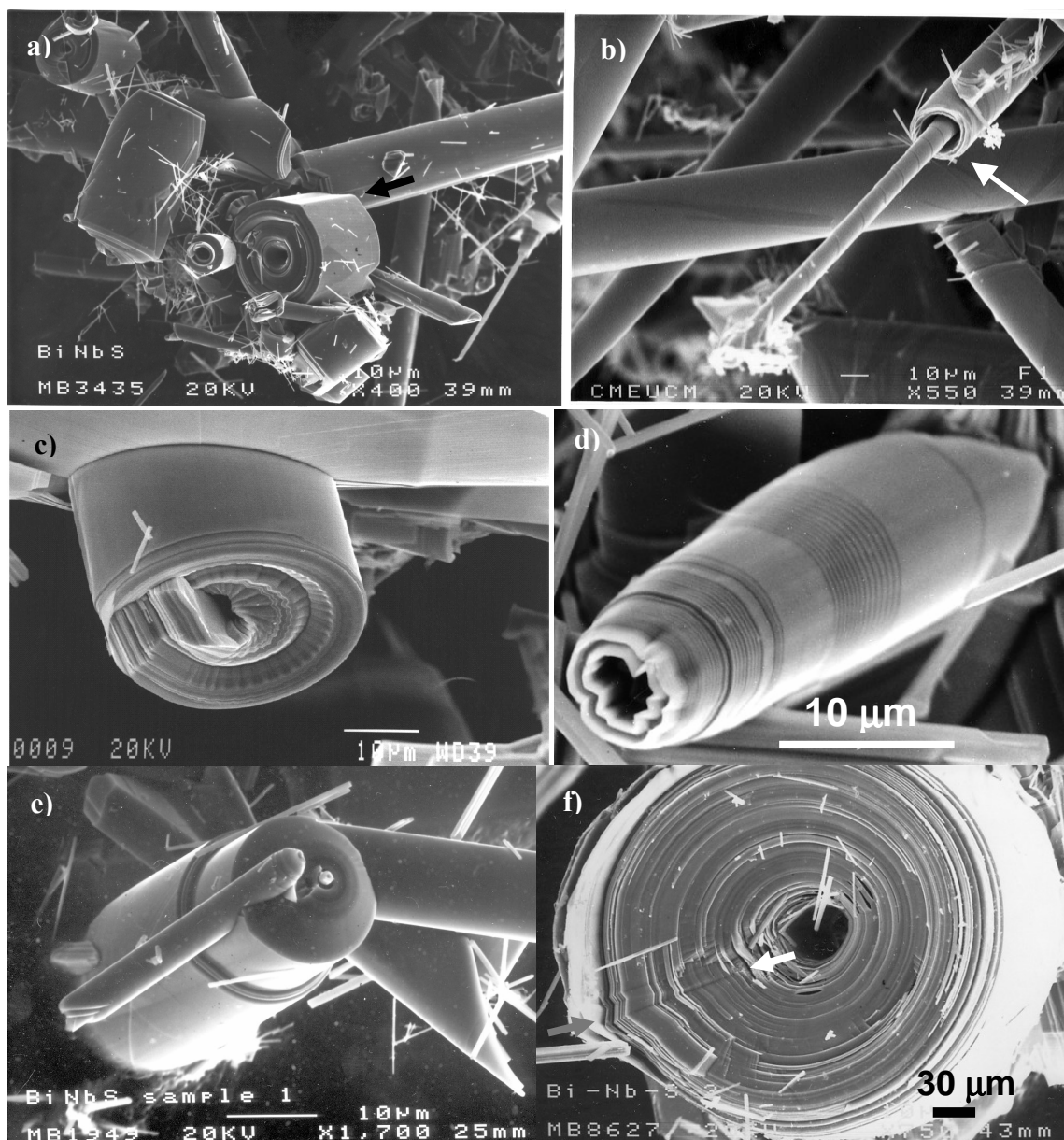


Figura 3.3.3. Imágenes de barrido de la muestra de composición nominal BiNb_2S_5 preparada a 900°C .

En la muestra de composición nominal BiNb_3S_7 preparada a 800°C se encontraron muchos cristales de morfología tubular y casos intermedios en que se pueden ver láminas planas enrollándose para dar lugar a tubos (por ejemplo en la Fig. 3.3.4.a-c). Además, se puede observar la existencia de una gran tensión en el interior de los cristales que distorsiona el apilamiento circular de las láminas (Figs. 3.3.3.c,d y 3.3.4.f)) y en algún caso un extraordinario crecimiento axial del interior del tubo, (Figs. 3.3.3.b, 3.3.4.d, 3.3.5.b)

En la muestra de composición nominal BiNb_3S_7 preparada a 1050°C además de mostrarse láminas planas enrollándose en tubos y las grandes distorsiones en el interior de éstos, también hay casos muy particulares de enrollamiento de laminas alrededor la punta de

un tubo, Figura 3.3.5-b), en que se puede distinguir el frente de crecimiento de la lámina y también la nada común morfología de cristales cónicos, ver Figura 3.3.5-e).

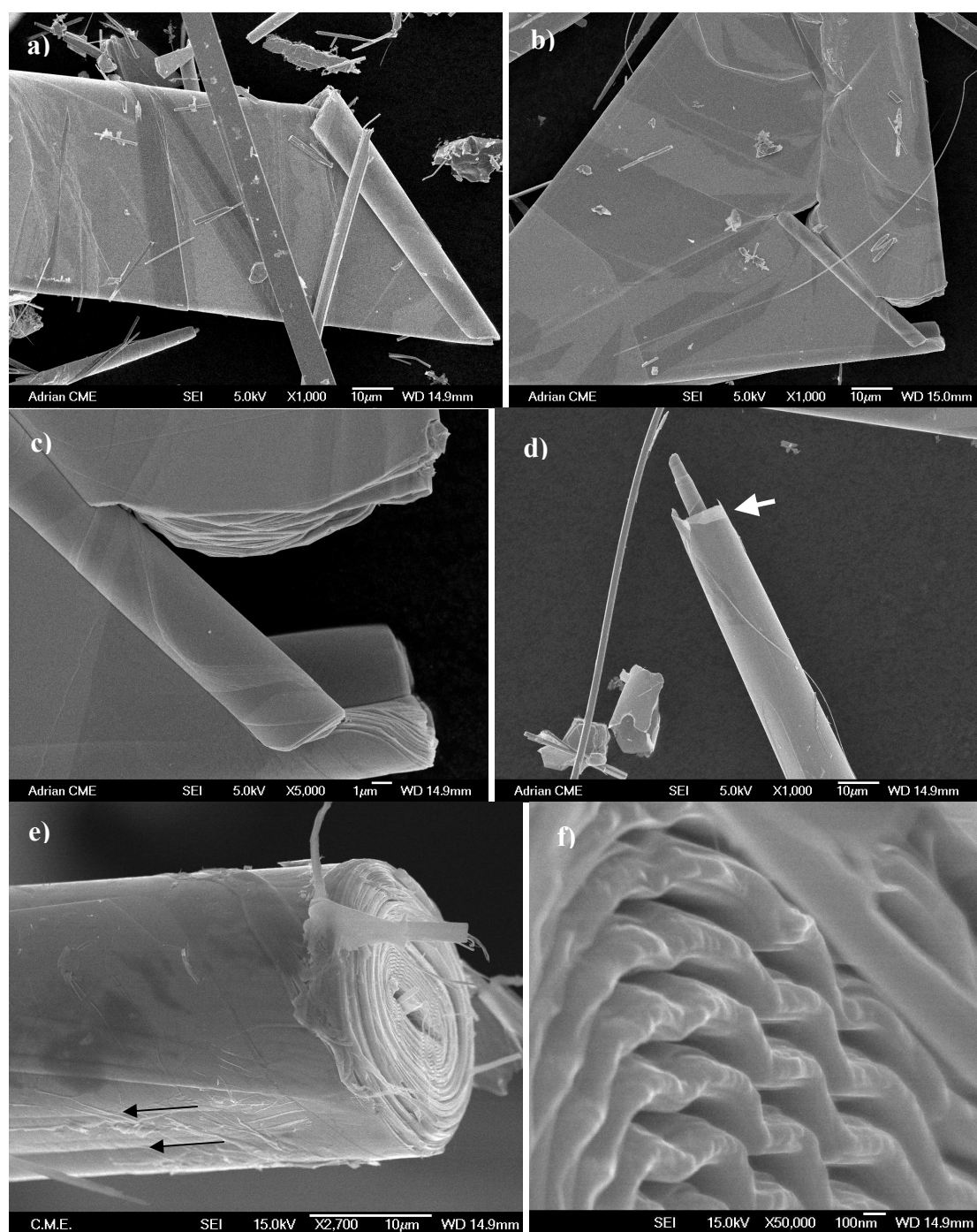


Fig. 3.3.4. Imágenes de microscopía SEM de cristales tubulares de la muestra de composición nominal BiNb_3S_7 preparada a 800°C . Nótese los escalones de crecimiento debidos a la naturaleza laminar de esta fase. En las imágenes a) y b) se observa lo que se podría interpretar como los primeros pasos del enrollamiento de las láminas para dar lugar a los tubos.

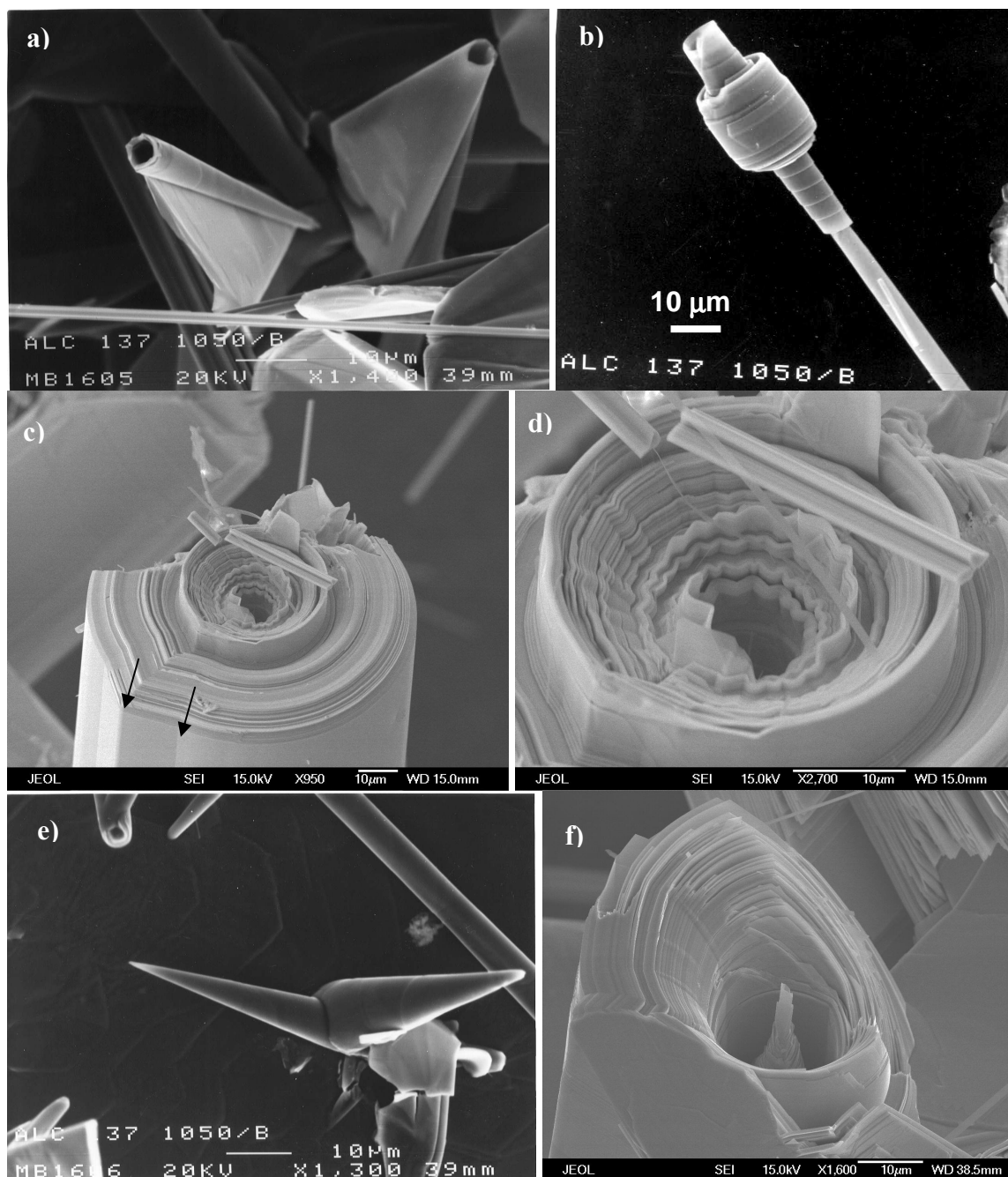


Fig. 3.3.5. Imágenes de microscopía SEM de cristales tubulares de la muestra de composición nominal BiNb_3S_7 preparada a 1050°C . Obsérvese que también aparecen cristales de morfología cónica.

Para estudiar la composición de los cristales tubulares, se prepararon probetas embutiendo dichos cristales en una resina y se pulió su superficie con la orientación adecuada, dichas probetas se analizaron en un microscopio con un espectrómetro de longitud de onda de rayos X (WDS) que permitió hacer análisis cuantitativos con una precisión del 1-2% desde el exterior al interior del tubo, como se muestra en la Fig. 3.3.6. Además, por WDS no hay solapamiento de las líneas M del bismuto, L del niobio y K del azufre, como ocurre en EDX, lo que mejora su cuantificación. En la Fig. 3.3.6-a) se muestra una imagen SEM de electrones

retrodispersados cuyo contraste es proporcional al número atómico medio de modo que refleja los cambios de composición. El exterior del tubo (zona A) está formado por una corteza de unas 7 μm de espesor de la fase BiNbS_3 y su interior (zonas B y D) por la fase BiNb_2S_5 con un defecto o inclusión de BiNbS_3 (zona C). Nótese que la zona A se observa en ambos extremos del corte, por lo que se trata de una especie de corteza que cubre toda la parte exterior del tubo.

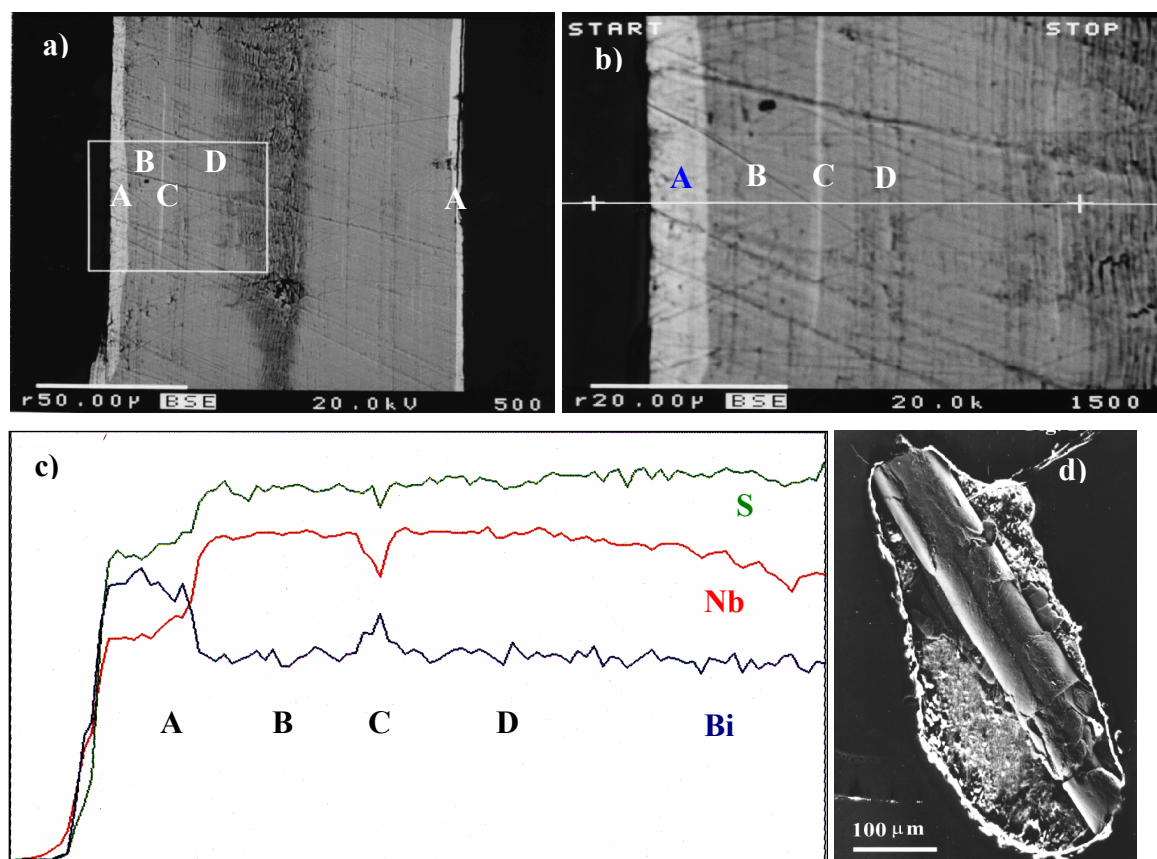


Fig. 3.3.6. Imágenes de barrido con electrones retrodispersados (-a, -b) y variación cuantitativa de S, Nb y Bi (en verde, rojo y azul) (-c) por WDS de un cristal tubular de composición BiNbS_3 en el exterior y BiNb_2S_5 en el interior, como queda reflejado en el cambio de contraste observado en las imágenes de barrido por electrones retrodispersados al cambiar la composición. Las variaciones de composición representadas en -c) corresponden al análisis a lo largo de la línea blanca mostrada en -b). En -d) se muestra la imagen de barrido de un cristal tubular de composición BiNb_4S_9 por WDS.

El cristal tubular que aparece en la imagen SEM de la Fig. 3.3.6-d) tiene una relación $\text{Bi}/\text{Nb} \sim 1/4$, la cual puede explicarse por un intercrecimiento ordenado o desordenado de láminas (BiS) y láminas (NbS_2) en una relación 1 a 4. En el caso de que el intercrecimiento fuera ordenado daría lugar a un compuesto de composición $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_4$ no reportado hasta la fecha en ningún sistema.

	% at. Bi	% at. Nb	% at. S	total wt. %	Estequiometría
A	19.2	20.7	60.1	99.1	$\sim (\text{BiS})_{1+\delta}\text{NbS}_2$
B	12.4(3)	25.6(2)	62.1(3)	100.3 (8)	$\sim (\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_2$
C	14.5	24.5	61.0	100.4	$\dot{?}$
D	12.4(4)	26.0(4)	61.6(3)	100.0(13)	$\sim (\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_2$

% at. Bi	% at. Nb	% at. S	total wt. %	
6.9(3)	30.3(4)	62.8(3)	101.5 (21)	$\dot{?} \sim (\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_4?$
				$(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n + (4-n) (\text{NbS}_2)$

Tabla 3.3.1. Composiciones elementales obtenidas por WDS en las zonas A, B, C y D marcadas en el cristal de la figura 3.3.3-b y composición del cristal de la figura 3.3.3-d.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microanálisis de Rayos X (XEDS)

El estudio por TEM de cristales tubulares no es sencillo debido a su pequeño tamaño y especial morfología. Los diagramas SAED son complejos 1) por presentar simultáneamente reflexiones correspondientes a diferentes orientaciones de la estructura cristalina tubular (véase la Fig. 3.3.1.a), 2) porque en el caso de nanotubos quirales hay dos redes de máximos de difracción correspondientes a la parte superior e inferior del tubo y máximos de difracción extra producidos por doble difracción 3) porque se produce una elongación de los máximos de difracción (*streaking*) a lo largo de la dirección perpendicular al eje del tubo como consecuencia de la curvatura de la red recíproca con respecto a la esfera de Ewald, dicho *streaking* también se debe al pequeño número de láminas que contribuyen a la hilera de reflexiones 00ℓ y a la posible existencia de faltas de apilamiento.

El estudio mediante TEM de los cristales tubulares $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ se describe en el apartado siguiente, donde se demuestra que: 1) existe una estrecha relación entre las estructuras de los cristales tubulares y laminares dada la semejanza de sus diagramas de difracción de electrones; 2) los análisis químicos mediante XEDS proporcionan resultados dispersos, con composiciones similares a las de los cristales laminares y además hay una variación de la composición a lo largo de la dirección radial del tubo; 3) estos cristales tienen estructura laminar no concordante siendo la orientación de las láminas respecto al haz de electrones la siguiente (con la condición de que el eje del tubo sea perpendicular al haz de electrones): en la zona A los planos son aproximadamente perpendiculares al haz de electrones

(eje de zona $[001]$) y en la zona B son paralelos a éste (eje de zona $[100]$), entre medias se encuentran todas las posibles orientaciones intermedias $[u0w]$.

Por otra parte, las diferentes secuencias de apilamiento que existen a lo largo de la dirección radial del tubo corresponden a distintos MLC, el ajuste en dichos compuestos puede ser ligeramente distinto y aproximarse a diferentes relaciones *Vernier* que, a su vez, pueden verse estabilizadas para diferentes radios de curvatura.

ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF TUBULAR CRYSTALS $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$.

A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, S. Hansen[†] and L.C. Otero-Díaz[‡].

Centro de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, SPAIN.

[†]National Center for HREM, Inorganic Chemistry 2, Chemical Center. University of Lund P.O. Box 124, S-221 00 SWEDEN.

[‡]Dpto. Química Inorgánica, Fac. CC. Químicas, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, SPAIN.

ABSTRACT

Big crystals (mm-sized) with anomalous tubular morphology were synthesised in the Bi-Nb-S system. Their structural study by electron microscopy and related techniques revealed that they can be described as misfit layer structures, a type of composite modulated structures. The misfit monolayer $\approx\text{BiNbS}_3$ and bilayer $\approx\text{BiNb}_2\text{S}_5$ phases appear as well in the preparation but with lamellar morphology as is typical for this kind of compounds. They consist of periodical intergrowth of pseudotetragonal layers BiS (Q) with pseudo-hexagonal layers NbS₂ (H). $\approx\text{BiNbS}_3$ has a stacking sequence ...Q,H,Q,H,... and $\approx\text{BiNb}_2\text{S}_5$ has a stacking sequence ...Q,H,H,Q,H,H...

Backscattered electron imaging, wavelength dispersive X-ray spectroscopy and transmission electron microscopy of transversal cross-sections of single tubular crystals showed that these crystals present a strong compositional and inter-laminar stacking disorder along the tube radius. This disorder is suggested to be the cause for the original wrapping of the layers that gives rise to the tubes. Besides the disordered areas, some ordered slabs have been found with stacking sequences corresponding to binary 3R-NbS₂ (≈ 6 Å), $\approx\text{BiNb}_2\text{S}_5$ (≈ 17.4 Å) (which dominate in the crystal) and to a new related phase $\approx\text{BiNb}_4\text{S}_9$ with a stacking sequence ...Q,H,H,H,H,Q,H,H,H,H... and a periodicity of ≈ 29.2 Å.

Key words: Tubular crystals, misfit layer, composite modulated structure, chalcogenides, cross-sectional transmission electron microscopy, inter-laminar stacking disorder.

*To whom correspondence should be addressed

[http://dx.doi.org/10.1016/S0968-4328\(99\)00141-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0968-4328(99)00141-9)

RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

En los últimos 40 - 50 años se ha avanzado notablemente en la comprensión de la cristalografía y propiedades fisicoquímicas de los compuestos con estructura modulada compuesta gracias a la intensa investigación realizada por científicos de diferentes países. Si bien en muchos casos se ha determinado la estructura promedio de las subestructuras que forman estos cristales, tan solo en algunas ocasiones se ha podido determinar la estructura modulada de dichas subestructuras, la cual muchas veces es compleja.

En esta Memoria de Tesis Doctoral se presentan los resultados del estudio mediante Difracción de Electrones, Microscopía Electrónica de Transmisión, y técnicas asociadas así como Difracción de rayos X de polvo y monocristal de sulfuros ternarios de itrio, bismuto, antimonio, plomo, cromo y niobio que presentan estructuras moduladas compuestas columnares (1D) y laminares (2D). Se ha determinado de forma inequívoca - fundamentalmente mediante Difracción de Electrones- que dichos compuestos presentan estructuras moduladas compuestas formadas por dos o tres subestructuras interpenetradas, de modo que cada subestructura provoca una modulación en las otras subestructuras (y viceversa) por el hecho de tener distinta periodicidad. Los parámetros de las subredes se determinaron mediante Difracción de Electrones y se refinaron después mediante Difracción de rayos X. Con estos datos y mediante el análisis de las imágenes HRTEM se han propuesto modelos ideales para la estructura de las fases estudiadas.

El sulfuro de composición $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$ presenta una estructura columnar no concordante formada por tres subestructuras: un armazón tridimensional que tiene túneles de sección triangular y hexagonal (paralelos al eje c de dicho armazón) y dos tipos de unidades (alojadas en los túneles) cuyos periodos a lo largo de c son inconmensurables entre sí y con el armazón. Asimismo, otros diez compuestos estudiados tienen estructuras laminares no concordantes que pueden ser descritas como un intercrecimiento de dos subestructuras laminares -denominadas Q (AX) y H ($BB'_{\varepsilon}X_2$)- que son en general mutuamente inconmensurables $(AX)_{l+\delta}(BB'_{\varepsilon}X_2)_n$ (A :

Y, Sb, Bi, Pb; *B*: Cr, Nb; *X*: S, (I). Los compuestos son: $(YS)_{1.28}CrS_2$, $[Pb(S_{0.1}I_{0.9})]_{1.10}CrS_2$, $(BiS)_{1.19}Bi_{1/3}Cr_2S_4$, cuatro fases en el sistema Sb-Nb-S $((SbS)_{1+\delta}(Nb_{1+\epsilon}S_2)_n, n = 1, 2, 3)$ y tres fases en el sistema Bi-Nb-S $((BiS)_{1+\delta}(Nb_{1+\epsilon}S_2)_n, n = 1, 2, 4)$.

En el caso de las estructuras columnares compuestas, las subestructuras del armazón y las dos que ocupan los túneles tienen la misma periodicidad a lo largo de a^* y de b^* pero a lo largo de los túneles (eje c^*) sus periodicidades no concuerdan. Por otra parte, en las estructuras laminares compuestas las subestructuras Q y H concuerdan a lo largo de b^* y se apilan periódicamente a lo largo de c^* , siendo a^* la dirección de desajuste (en realidad el desajuste tiene lugar a lo largo de cualquier dirección que presente una componente no nula a lo largo de a^*). Hemos hallado diferentes secuencias de apilamiento: $\cdots QH \cdots$ ($n = 1$), $\cdots QHH \cdots$ ($n = 2$), y $\cdots QHHH \cdots$ ($n = 3$); si bien en algunos casos se han observado también secuencias de apilamiento desordenadas. Por otra parte, se han observado distintos valores de la relación a_H^*/a_Q^* en los diferentes sistemas estudiados, si bien dicha relación es en general inconmensurable ($\sqrt{3}$) en algunos casos hemos encontrado aproximantes conmensurables sencillos como por ejemplo $7/4$ o $9/5$. La anisotropía de estas estructuras -con enlaces en general más débiles inter-subestructuras que intra-subestructuras- y la no concordancia entre las subredes favorece que se puedan producir desplazamientos relativos más o menos libres entre las subestructuras a lo largo de la dirección de no coincidencia. En el caso de los compuestos columnares los desplazamientos relativos de cada subestructura ocurren a lo largo de c , dando lugar a láminas (2D) de intensidad difractada difusa paralelas al plano a^*b^* del espacio recíproco, el cual es perpendicular a las columnas. En el caso de los compuestos laminares, los desplazamientos relativos de las láminas tienen lugar a lo largo de a , de modo que en el espacio recíproco aparecen líneas (1D) de intensidad difractada difusa paralelas al eje c^* , que a su vez es perpendicular a las láminas. Para los compuestos laminares se han observado asimismo otros tipos de defectos tales como maclas de reflexión y de rotación (estas últimas llamadas variantes orientacionales), faltas de apilamiento e intercrecimientos de varias fases. El estudio de todos estos tipos de defectos sería imposible sin recurrir a las distintas técnicas de Microscopía Electrónica, que ponen de manifiesto como ninguna otra técnica cualquier ruptura de la periodicidad promedio de la estructura, incluso por debajo del nivel de la celda unidad, es decir, permiten revelar cualquier desviación de la estructura promedio a nivel local tanto si es de tipo estructural (mediante imágenes con resolución atómica) como de tipo composicional (mediante imágenes y técnicas analíticas asociadas).

Se ha intentado el crecimiento cristalino en varios sistemas pero en la mayoría de los casos los cristales obtenidos no presentan la calidad adecuada para abordar la determinación y refinamiento de la estructura mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal, las cuales nos permitirían determinar con precisión la estructura media y en los casos más favorables (cuando se observen las reflexiones satélites) la estructura modulada.

En el sistema Y-Cr-S se ha observado un compuesto de composición YCr_3S_6 y simetría ortorrómbica (Gómez-Herrero y col. (2001)). Además, en menor proporción, hay otra fase con cristales de morfología laminar y composición ideal (obtenida a partir de los datos cristalográficos) $(\text{YS})_{1.28}(\text{CrS}_2)$. Su estructura laminar de no concordancia es similar a la de la fase prototipo, $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ (Kato 1977; Otero-Díaz y col. 1985, Kato 1990), y se describe como un intercrecimiento de las subestructuras Q (YS) y H (CrS_2) con una secuencia de apilamiento: $\cdots QH \cdots$ ($n = 1$). Las dos subceldas presentan simetría triclinica y un ajuste $9(d_{200})_Q \sim 14(d_{200})_H$ del cual se deriva un valor de $(1+\delta) = 1.29$. En el compuesto $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ el ajuste entre las subredes es $3(d_{200})_Q \sim 5(d_{200})_H$.

En el sistema Bi-Cr-S se ha preparado por vez primera un MLC con una capa H (CrS_2) doble ($n = 2$) que tiene una composición $(\text{BiS})_{1.19}\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Hasta ahora solo se conocían MLC con una capa sencilla CrS_2 , ya que para $n \geq 2$ el cromo presentaría un estado de oxidación mayor que +3, que no parece estable en sulfuros preparados a presión ordinaria (Rouxel y col., 1995; Cario y col., 1999, Fukuoka y col., 2003). El *gap* de Van der Waals de la subestructura CrS_2 presenta huecos octaédricos que son ocupados de manera ordenada por 1/3 de átomos de bismuto. La intercalación de átomos de bismuto hace que el cromo tenga un estado de oxidación similar al que presenta en el compuesto $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ descrito por Lafond y col. (1992). En algunos cristales se ha observado que el ordenamiento de los átomos de bismuto tiene lugar con la presencia de defectos extensos como maclas y faltas de apilamiento.

La fase $[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]_{1.10}\text{CrS}_2$ tiene un comportamiento similar. El hipotético compuesto $(\text{PbS})_{1+\delta}\text{CrS}_2$ no ha sido tampoco descrito hasta la fecha. Sin embargo, en el intento de crecer monocristales de $(\text{PbS})_{1+\delta}\text{CrS}_2$ utilizando yodo como agente de transporte, hemos observado cómo gran parte del azufre es sustituido por yodo en la subred Q ($\text{PbS}_{1-x}\text{I}_x$), de modo que los estados de oxidación esperados son: $\sim +2$ para el plomo y $\sim +3$ para el cromo. Las dos subestructuras intercrecen con una secuencia de apilamiento $\cdots QH \cdots$ ($n = 1$). Presentan simetría monoclinica y un ajuste $5(d_{200})_Q \sim 9(d_{200})_H$, de modo que $(1+\delta) \sim 1.10$.

Los sistemas Sb-Nb-S y Bi-Nb-S son los que presentan mayor complejidad y son a los que se ha dedicado la mayor parte de esta memoria. En los dos sistemas se han observado dos tipos de modulación, una originada por el desajuste entre las láminas Q y H -característica de todas las estructuras moduladas compuestas- y otra debida a fronteras de antifase (APBs) periódicas que implican enlaces Sb-Sb o Bi-Bi en la subred Q (formada por SbS o BiS). Dado que existen varios seleniuros y telururos de Sb y Bi con pares Bi-Bi y Sb-Sb (Lind y Lidin, 2003) no resulta extraña la presencia de este tipo de defectos extensos en la subestructura Q . Por otra parte, Makovicky y Hyde (1992) afirman que la introducción en las láminas de defectos extensos tales como APBs o CSPs (en al menos una de las subestructuras) produce una compresión o expansión de la correspondiente subred, la cual puede aliviar la tensión global. En ambos sistemas se han estudiado diferentes compuestos con estructura laminar no concordante que incluso presentando estequiometrías muy similares y misma secuencia de apilamiento, tienen sin embargo distintas modulaciones q_2 . Es decir, a pesar de que la modulación debida a los APBs no cambia la composición del cristal, hemos observado que dicha modulación depende de las condiciones de síntesis. Como estas fases se preparan mediante reacciones de transporte de vapor en ampollas con un gradiente de temperatura considerable, no es raro encontrar diferentes fases MLC con estructuras relacionadas en diferentes zonas de la ampolla.

En cuatro muestras preparadas en el sistema Bi-Nb-S se han observado cristales con morfologías atípicas, como tubos y conos, que en algunos casos tienen longitudes de varios milímetros. Se ha estudiado su composición mediante WDS preparando secciones transversales de dichos tubos. Se ha encontrado que a lo largo de la dirección radial del tubo existe una variación de la composición y los análisis se ajustan a una fórmula general $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2)_n$, donde $n = 1, 2, 3, 4 \dots$. Asimismo, el estudio mediante TEM de secciones delgadas transversales de los tubos (preparadas por ultramicrotomía) nos ha revelado que su estructura es del tipo laminar de no concordancia, siendo la fase mayoritaria $(\text{BiS})_{1.17}(\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2)_2$. También se han observado en los cristales tubulares intercrecimientos del compuesto $(\text{BiS})_{1.17}(\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2)_2$ con otra fase de composición $(\text{BiS})_{1.17}(\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2)_4$ y, en muchos casos, intercrecimientos desordenados de diferentes miembros de la serie de fórmula general $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{Nb}_{1+\epsilon}\text{S}_2)_n$ (con $n = 5, 6 \dots$). En el caso de los cristales tubulares, además de la característica modulación debida al desajuste, se han observado modulaciones a lo largo de b^* y de c^* cuyo origen aún se desconoce.

Finalmente, se recogen en las Tablas 4.1 a 4.6 los datos estructurales de las fases estudiadas en esta Tesis.

$(\text{YS})_{1.28}\text{CrS}_2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	5.39	5.89	10.87	96.0	92.0	90.3
Subcelda H	3.46	5.88	10.86	96.0	90.8	90.2

Tabla 4.1. Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q (YS) y H (CrS_2) obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

$[\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})]_{1.10}[\text{CrS}_2]$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	6.30	6.13	11.96	95.3	90.0	90.0
Subcelda H	3.48	6.13	11.96	95.3	90.0	90.0

Tabla 4.2. Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q [$\text{Pb}(\text{S}_{0.1}\text{I}_{0.9})$] y H (CrS_2) obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

$(\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4)$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	5.82	6.04	19.53	90.7	90	91.7
Subcelda H base	3.46	6.04	19.53	90.7	90	90
Subcelda H super	3.46	18.01	19.71	97.8	90	90

Tabla 4.3. Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q (BiS) y H ($\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$) obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

$(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_n$	Subred	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	%def	$(1+\delta)$
$n = 1$	Q	5.571 (1)	5.802 (3)	11.415 (2)	90	90	90	4	1.19
	H	3.32 (1)	5.798 (4)	11.414 (2)	90	90	90	0.8	
$n = 2$	Q	5.611(1)	5.788(1)	17.430(2)	94.99 (1)	90	90	3	1.19
	H	3.317(1)	5.782(1)	17.419(3)	94.87 (1)	90	90	0.6	
$n = 3$	Q	5.590(1)	5.811(1)	23.287(3)	90	90	90	4	1.19
	H	3.312(1)	5.792 (3)	23.299(3)	90	90	90	1	

Tabla 4.4 Parámetros de celda unidad de las fases $(\text{SbS})_{1.19}(\text{NbS}_2)_n$ refinados a partir de los datos de Difracción de rayos X de polvo. % def_Q = $100 \cdot |a_Q - b_Q|/b_Q$; % def_H = $100 \cdot |\sqrt{3} \cdot a_H - b_H|/b_H$.

$(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Subcelda Q	5.8	5.8	11.3	90	90	90
Subcelda H	3.3	5.8	22.5	90	90	90

Tabla 4.5. Dimensiones de las celdas unidad de las subredes Q (SbS) y H (NbS_2) de la fase $(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$ obtenidas a partir de los datos SAED y HRTEM.

$(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)_n$	Subred	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	%def	$(1+\delta)$
$n = 1$	Q	5.667 (1)	5.790 (2)	23.215 (5)	90	90	90	2	1.174
	H	3.3252 (8)	5.791 (1)	23.232 (5)	90	90	90	0.5	
$n = 2$	Q	5.682(2)	5.769(1)	17.416(5)	93.26 (2)	90	90	1.5	1.166
	H	3.313(1)	5.774(1)	17.419(3)	93.15 (2)	90	90	0.6	

Tabla 4.6 Parámetros de celda unidad de las fases $(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)_n$ refinados a partir de los datos de Difracción de rayos X de polvo. % def_Q = $100 \cdot |a_Q - b_Q|/b_Q$; % def_H = $100 \cdot |\sqrt{3} \cdot a_H - b_H|/b_H$.

Fase (BiS)_{1.11}(NbS₂)₂.

Subred *Q*, $a_Q = 6.02 \text{ \AA}$, $b_Q = 5.72 \text{ \AA}$, $c_Q = 22.90 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Subred *H*, $a_H = 3.35 \text{ \AA}$, $b_H = 5.72 \text{ \AA}$, $c_H = 22.90 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Fase (BiS)_{1.17}(NbS₂)₂.

$a_Q = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 17.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.26^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 88.8^\circ$.

$a_H = 3.3 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 17.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.26^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

$\mathbf{q}_2 = 1/5(2\mathbf{a}_Q^* \pm \mathbf{b}_Q^*)$ o $\mathbf{q}_2 = 1/13(5\mathbf{a}_Q^* \pm 3\mathbf{b}_Q^*)$

Fase (BiS)_{1.16}(NbS₂)₂.

$a_Q = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 17.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.26^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 88.8^\circ$.

$a_H = 3.3 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 17.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.26^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

$\mathbf{q}_2 = 1/38(2\mathbf{a}^* \pm 7\mathbf{b}^*)$

El compuesto (BiS)_{1.16}(NbS₂)₄ se ha observado únicamente en los cortes de los cristales tubulares formando intercrecimientos con el compuesto (BiS)_{1.17}(NbS₂)₂, por lo que no se conoce completamente su celda unidad, los siguientes parámetros fueron determinados a partir de imágenes HRTEM.

$a_Q = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 29.2 \text{ \AA}$.

$a_H = 3.3 \text{ \AA}$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $c = 29.2 \text{ \AA}$.

Las dimensiones de la celda unidad de la subestructura correspondiente al armazón del compuesto Pb_{0.79}Cr₂S_{3.72} se han refinado a partir de los datos de Difracción de Rayos X de polvo y son: $a_0 = b_0 = 21.407 (1) \text{ \AA}$, $c_0 = 3.476 (1) \text{ \AA}$; los parámetros *c* de las subestructuras que ocupan los túneles se han obtenido a partir de los diagramas SAED: $c_0 = 3.42 \text{ \AA}$; $c_3 = 3.98 \text{ \AA}$; $c_6 = 5.62 \text{ \AA}$.

Electron microscopy study of incommensurate modulated structures in misfit ternary chalcogenides

A.R. Landa-Cánovas*,^a, A. Gómez-Herrero^a, L. Carlos Otero-Díaz^{a, b}

^a Centro de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, Spain

^b Departamento Química Inorgánica, F. CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, Spain

Abstract

The study of misfit structures by means of transmission electron microscopy and associated techniques is reviewed. It is complementary to X-ray crystallography and provides a local and direct view of the beautiful complexity of these systems. Three different types are presented in this work. Misfit columnar structures can be contemplated as a case of one-dimensional misfit structures while misfit layer structures are considered as two-dimensional misfit structures. Some extra dimensionality is added when these misfit layer structures wrap to give rise to tubular crystals. Electron microscopy/diffraction shows clearly in many examples the presence of structural modulations as weak satellite reflections that are very difficult to detect by X-ray diffraction methods. Besides, high-resolution images show the presence of stacking defects in some of these misfit layer structures.

Keywords: Misfit layer structures; Electron microscopy; Incommensurate modulation; Low dimensionality; Cylindrical crystals

* Corresponding author

[http://dx.doi.org/10.1016/S0968-4328\(00\)00057-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0968-4328(00)00057-3)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- S. Amelinckx (1979). "Survey of Modulated Structure Phenomena", En *Modulated Structures – 1979*, AIP Proceedings N° 53, 102-113, Eds. J. M. Cowley, J. B. Cohen, M. B. Salamon, B. J. Wuensch.
- S. Amelinckx, B. Devouard & A. Baronnet (1996). "Geometrical Aspects of the Diffraction Space of Serpentine Rolled Microstructures: Their Study by Means of Electron Diffraction and Microscopy", *Acta Cryst. A* **52**, 850-878.
- J. S. Anderson (1963). "Current Problems in Nonstoichiometry", *Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry Series* **39**, 1-22.
- J. S. Anderson (1972). "Shear Structures and Non-Stoichiometry", *Surface and Defect Properties of Solids*, **1**, 1-53.
- J. S. Anderson (1973). "On Infinitely Adaptive Structures", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1107-1015.
- J. S. Anderson (1984). "Nonstoichiometric Compounds: A Critique of Current Structural Views", *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **93**, 861-904.
- S. Andersson & B. G. Hyde (1974). "Twinning on the Unit Cell Level as a Structure-Building Operation in the Solid State" *Journal of Solid State Chemistry* **9**, 92-101.
- C. Auriel, A. Meerschaut and J. Rouxel (1993). "Polytypism in the Misfit Layered Compounds [the case of monoclinic PbNb_2S_5]", *Mat. Res. Bull.*, **28**, 675-684.
- S. Banerjee, R. Tewari & P. Mukhopadhyay (1997). "Coupling of Displacive and Replacive Ordering" *Prog. Mat. Sci.* **42**, 109-123.
- Haifeng Bao, Xiaoqiang Cui, Chang Ming Li, Qunliang Song, Zhisong Lu, Jun Guo (2007). "Synthesis and Electrical Transport Properties of Single-Crystal Antimony Sulfide Nanowires" *J. Phys. Chem. C* **111**, 17131-17135.
- J. Barbier, K. Hiraga, L.C. Otero-Díaz, T. J. White, T.B. Williams and B.G. Hyde (1985). "Electron Microscope Studies of Some Inorganic and Mineral Oxide and Sulfide Systems" *Ultramicroscopy* **18**, 211-234.
- H. Bärnighausen (1980). "Group-Subgroup Relations Between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry", *Match* **9**, 139-175.
- D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo & J. Van Landuyt (1997). "Microstructure and Formation Mechanism of Cylindrical and Conical Scrolls of the Misfit Layer Compounds $\text{PbNb}_n\text{S}_{2n+1}$ ", *J. Crystal Growth* **172**, 433-439.

- E. F. Bertaut (1989). "Commensurate-Incommensurate", *Cryst. Rev.* **2**, 107-132.
- H. Bohm (1975). "Interpretation of X-Ray Scattering Patterns Due to Periodic Structural Fluctuations. I. The Case of Transverse Modulation of Positional Parameters in Primitive Lattices", *Acta Cryst.* **A31**, 622-628.
- H. Bohm (1976). "Interpretation of X-Ray Patterns Due to Modulation of Positional Parameters and of Scattering Density", *Z. Kristallogr.* **143**, 56-66.
- H. Bohm (1983). "Modulated Structures at Phase Transitions", *Am. Mineralogist* **68**, 11-17.
- P. Boullay, B. Domenges, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau, (1996) "Evidence for the First Misfit Layer Oxide $\text{Ti}_{0.41}(\text{Sr}_{0.9}\text{O})_{1.12}\text{CoO}_2$ ", *Chem Mater.* **8**, 1482-1489.
- J.-O. Bovin & S. Andersson (1976). "Chemical Fourling on the Unit Cell Level as a Structure-Building Operation in the Solid State", *J. Solid State Chem.* **18**, 347-355.
- J.-O. Bovin & S. Andersson (1977). "Swinging Twinning on the Unit Cell Level as a Structure-Building Operation in the Solid State", *J. Solid State Chem.* **20**, 127-133.
- L. Bragg, C. F. Claringbull (1965). "Crystal Structures of Minerals", G. Bell and Sons Ltd., London, p 282.
- R. Brouwer & F. Jellinek (1977). "Multiple Order in Sulfides and Selenides". *Journal de Physique Colloque C7* **38**, 36-41.
- R. Brouwer & F. Jellinek (1979). "Modulation of the Intergrowth Structures of $\text{A}_{1-p}\text{Cr}_2\text{X}_{4-p}$ (A=Ba, Sr, Eu, Pb,; X=S, Se; $p \sim 0.29$)". En *Modulated Structures -1979*, *AIP Conf Proceedings* No. **53**, 114-116.
- P. R. Buseck & J. M. Cowley (1983). "Modulated and Intergrowth Structures in Minerals and Electron Microscope Methods for Their Study", *Am. Mineralogist* **68**, 18-40.
- P. R. Buseck, J. M. Cowley & L. Eyring, Editors (1988). "*High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*", Oxford University Press.
- L. A. Bursill & B. G. Hyde (1972a). "Rotation Faults in Crystals", *Nature* **240**, 122-124.
- L. A. Bursill & B. G. Hyde (1972b). "Crystallographic Shear in the Higher Titanium Oxides: Structure, Texture, Mechanisms and Thermodynamics", *Prog. Solid St. Chem.* **7**, 177-253.
- L. Cario, A. Meerschaut & Y. Moëlo (1999). "Redox Competition and Stability: Rare Earth Misfit Layer Compounds as an Example", *C.R. Acad. Sci. Paris* **2**, Série IIC, 617-624.
- J. E. Chisholm (1988). "Electron Diffraction Patterns of Chrysotile: Effect of Specimen Orientation", *Acta Cryst.* **A44**, 70-75.
- P. Coppens (1995). "Crystallography in Four and Five Dimensions as Applied to Multi-Sublattice (Composite) Structures", *Acta Cryst.* **B51**, 402-410.

- J. M. Cowley (1979). "Retrospective Introduction: What are Modulated Structures", En *Modulated Structures - 1979*, AIP Proceedings N° 53, 3-9, Eds. J. M. Cowley, J. B. Cohen, M. B. Salamon, B. J. Wuensch.
- M. S. Dresselhaus y G. Dresselhaus (1981). "Intercalation compounds of graphite", *Adv. Phys.* **30**, 139-326.
- D. Van Dyck, D. Colaïtis & S. Amelinckx (1981). "Diffraction from Polysynthetically Twinned Structures: The Geometrical Characteristics of the Diffraction Pattern", *Phys. Stat. Sol. (A)* **68**, 385-398.
- D. Van Dyck, J. Van Landuyt, F. Jellinek & S. Amelinckx (1979). "Structure Imaging of The Tunnel Structures of the Compounds $A_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$ (A=Ba, Eu) Using Thin Sections Prepared by Microtomy". *Ultramicroscopy*, **4**, 467-471.
- A. A. Eliseev & G. M. Kuzmichyeva (1990). "Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements" En *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. **13**, 191-281, Eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publ.
- J. P. Espinós, A.R. González-Elipe, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. Morales, J.L. Tirado, P. Lavela (1997) " ^{121}Sb Mössbauer and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of the Electronic Structure of Some Antimony Misfit Layer Compounds" *Chem. Mater.* **9** 1393-1398.
- M. Evain, V. Petricek, Y. Moëlo, C. Maurel (2006). "First (3+2)-dimensional superspace approach to the structure of levyclaudite-(Sb), a member of the cylindrite-type minerals", *Acta Cryst. B* **62**, 775-789.
- L. Eyring & M. O'Keeffe, Eds. (1970). "*The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*", North-Holland Publ. Co.
- G. Ferraris, E. Makovicky & S. Merlino (2004). "*Crystallography of Modular Materials*" IUCR Monographs on Crystallography **15**, Oxford University Press.
- W. G. Fisher & M. J. Sienko (1980). "Stoichiometry, Structure, and Physical Properties of Niobium Disulfide", *Inorg. Chem.* **19**, 39-43.
- J. Flahaut (1979). "Sulfides, Selenides and Tellurides" En *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 4, 1-88, Eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North-Holland Publ. Co.
- R. H. Friend & A. D. Yoffe (1987). "Electronic Properties of Intercalation Complexes of the Transition Metal Dichalcogenides", *Adv. Phys.* **36**, 1-94.
- K. Fujiwara (1957). "On the Period of Out-Of-Step of Ordered Alloys with Anti-Phase Domain Structure", *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 7-13.
- H. Fukuoka, M. Onoda & T. Saito (1995). "An X-Ray and Electron Diffraction Study of the Channel-Type Composite Crystal $Sn_{1-p}Cr_2S_{4-p}$ ". *Journal of Solid State Chemistry* **115**, 7-12.
- H. Fukuoka, S. Sakashita & S. Yamanaka (1999). "Preparation and Structural Study of a New Ternary Gold Chromium Sulfide, $AuCrS_2$ " *J. Solid State Chemistry* **148**, 487-491.

- H. Fukuoka, Y. Miyaki & S. Yamanaka (2003). "High-pressure synthesis and structures of novel chromium sulfides, Ba_3CrS_5 and $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{S}_6$ with one-dimensional chain structures" *J. Solid State Chemistry* **176**, 206-212.
- A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, S. Hansen & L. C. Otero-Díaz (2000). "Electron Microscopy Study of Tubular Crystals $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ ", *Micron*. **31**, 587-595.
- A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, A. W. S. Johnson & L. C. Otero-Díaz (2001). "Transmission Electron Microscopy Study of $\text{Y}_{1-x}\square_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $x \sim 1/3$ Phase", *J. Alloys Comp.* **323-324**, 86-90.
- Y. Gotoh, J. Akimoto, M. Goto, Y. Oosawa & M. Onoda (1995). "The Layered Composite Crystal Structure of the Ternary Sulfide $(\text{BiS})_{1.11}\text{NbS}_2$ ", *J. Solid State Chem.* **116**, 61-67.
- Y. Gotoh, J. Akimoto, Y. Oosawa, M. Onoda (1995) "Synthesis and Characterization of Mutually Incommensurate $(\text{BiS})_{1.16}\text{VS}_2$ with Layered Composite Crystal Structure", *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, L1662-L1665.
- Y. Gotoh, M. Onoda, J. Akimoto, Y. Oosawa (1991) "Preparation and Characterization of New Sb-Containing Ternary Sulfides with Misfit Layered Composite Crystal Structure", *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, L1039-L1041.
- Y. Gotoh, M. Onoda, K. Uchida, Y. Tanaka, T. Iida, H. Hayakawa & Y. Oosawa (1989). "Preparation and Characterization of BiMX_3 ($\text{M} = \text{Ti, V, Nb, Ta; X} = \text{S, Se}$), New Composite-Layered Chalcogenides", *Chem Lett.* 1559-1562.
- A. Guinier (1994). "*X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*", Dover Publ., Inc.
- F. R. Harris, S. Standridge, C. Feik & D. C. Johnson (2003). "Design and Synthesis of $[(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{TiTe}_2)_y]$ Superlattices", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5296-5299.
- C. Heideman, N. Nyugen, J. Hanni, Q. Lin, S. Duncombe, D.C Johnson, P. Zschack, (2008) "The synthesis and characterization of new $[(\text{BiSe})_{1.10}]_m[\text{NbSe}_2]_n$, $[(\text{PbSe})_{1.10}]_m[\text{NbSe}_2]_n$, $[(\text{CeSe})_{1.14}]_m[\text{NbSe}_2]_n$ and $[(\text{PbSe})_{1.12}]_m[\text{TaSe}_2]_n$ misfit layered compounds", *J. Solid State Chem.*, **181**, 1701-1706.
- L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus (1993). "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit" *Physical Review B* **47** 12727-12731.
- L. M. Hoistad, A. Meerschaut, P. Bonneau & J. Rouxel (1995). "Structure Determination of a Trilayer Misfit Compound $(\text{Gd}\square\text{Sn}_{1-\square}\text{S})_{1.16}(\text{NbS}_2)_3$ ", *J. Solid State Chem.* **114**, 435-441.
- F. Hulliger (1976). "Structural Chemistry of Layer-Type Phases" En *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, **Vol. 5**, Ed. F. Lévy, Reidel Publ. Co.
- B. G. Hyde (1979). "Some Modulation Operations and Derived Structures", En *Modulated Structures – 1979*, AIP Proceedings N° 53, 87-98, Eds. J. M. Cowley, J. B. Cohen, M. B. Salamon, B. J. Wuensch.
- B. G. Hyde & S. Andersson (1989). "*Inorganic Crystal Structures*", John Wiley & Sons.

- B. G. Hyde, S. Andersson, M. Barker, C. M. Plug & M. O'Keeffe (1974). "The (Twin) Composition Plane as an Extended Defect and Structure-Building Entity in Crystals", *Prog. Solid St. Chem.*, **12**, 273-327.
- B. G. Hyde, A. N. Bagshaw, S. Andersson & M. O'Keeffe (1974). "Some Defect Structures in Crystalline Solids", *Annual Review of Materials Science* **4**, 43-92.
- B. G. Hyde, L. A. Bursill M. O'Keeffe & S. Andersson (1972). "Continuous Topological Variation of Coordination with Crystals: Structural Relations and Possible Transformation Mechanisms", *Nature* **237**, 35-38.
- H. Jagodzinski (1984). "Determination of Modulated Feldspar Structures", *Bull. Mineral.*, **107**, 455-466.
- A. Janner y T. Janssen (1977). "Symmetry of Periodically Distorted Crystals". *Phys. Rev. B*, **15**, 643-658.
- A. Janner y T. Janssen (1980a). "Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures", *Acta Cryst. A* **36**, 399-408.
- A. Janner y T. Janssen (1980b). "Symmetry of incommensurate crystal phases. II. Incommensurate basic structure", *Acta Cryst. A* **36**, 408-415.
- T. Janssen & A. Janner (1987). "Incommensurability in Crystals", *Adv. Phys.* **36**, 519-624.
- T. Janssen, J.A. Tjon (1982). "Microscopic model for incommensurate crystal phases", *Phys. Rev. B*, **25**, 3767-3785.
- F. Jellinek (1957). "The Structures of the Chromium Sulphides", *Acta Cryst.* **10**, 620-628.
- F. Jellinek (1960). "Molybdenum and Niobium Sulphides", *Nature* **185**, 376-377.
- F. Jellinek (1972). "Structural Transitions with Some Transition Metal Chalcogenides", *NBS Special Publ.* **364**, Solid State Chemistry, Proc. 5th Materials Research Symposium.
- R. Kaden, G. Wagner, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, H. Von Wenckstern, A. Prager, K. Bente & M. Grundmann (2010). "Synthesis and Physical Properties of Cylindrite Micro Tubes and Lamellae", *Phys. Status Solidi B* **247** 1335–1350.
- K. Kadjik & J. Jellinek (1969). "The System Niobium-Sulfur", *J. Less-Common Metals* **19**, 421-430.
- K. Kato (1990). „Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum“ *Acta Cryst. B* **46**, 39-44.
- K. Kato (1994). "Strukturverfeinerung Des Kompositkristalls Im Mehrdimensionalen Raum. II". *Acta Cryst., A* **50**, 351-357.
- K. Kato, I. Kawada & T. Takahashi (1977). "Die Kristallstruktur von LaCrS₃" *Acta Cryst. B* **33**, 3437-3443.
- M. Korekawa (1967). "Theorie Der Satellitenreflexe", Habilitationsschrift, Universität München.

- K. H. Kuo & S. Takeuchi, Eds. (1994). "Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals" *Mater. Sci. Forum*, **150&151**.
- S. Kuypers & J. Van Landuyt (1992). "Electron Microscopy Study of Incommensurate Intergrowth Structures MTS_3 ", *Mater. Sci. Forum* **100&101**, 273-271.
- S. Kuypers, J. Van Landuyt & S. Amelinckx (1990). "Incommensurate Misfit Layer Compounds of the Type " MTS_3 " ($\text{M}=\text{Sn, Pb, Bi, Rare Earth Elements}$; $\text{T}=\text{Nb, Ta}$): A Study by Means of Electron Microscopy", *J. Solid State Chem.* **86**, 212-232.
- A. Lafond, L. Cario, A. Van Der Lee & A. Meerschaut (1996). "Incommensurate Structure of A Lillianite-Type Samarium Chromium Sulfide $\text{Sm}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ", *J. Solid State Chem.* **127**, 295-301.
- A. Lafond, C. Deudon, A. Meerschaut & A. Sulpice (1994). "X-Ray Structure Determination and Magnetic Properties of a New Misfit Layered Compound: Yttrium Chromium Sulfide; $(\text{Y}_{0.93}\square_{0.07}\text{S})_{1.28}\text{CrS}_2$ ", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 967-978.
- A. Lafond, P. Fragnaud, M. Evain & A. Meerschaut (1992). "X-Ray Structure Determination of a New Misfit Layer Compound: Bismuth Chromium Sulfide", *Mat. Res. Bull.* **27**, 705-713.
- A.R. Landa-Canovas, (1993). "*Microscopía Electrónica en Sulfuros Metálicos con Estructura de Maclado a Nivel de Celda Unidad o Laminar de No-Concordancia*", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- A.R. Landa Cánovas, A. Gómez Herrero & L.C. Otero-Díaz (2001). "Electron Microscopy Study of Incommensurate Modulated Structures with Misfit Ternary Chalcogenides", *Micron* **32**, 481-495.
- A.R. Landa-Canovas, L.C. Otero-Díaz, & B.G. Hyde, (1993). "A Tem Study of the $\text{Er}_{1.3}\text{CrS}_{3.3}$ Phase with Misfit Layer Structure." *Proc. 45th Annual Meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy* **119**, 120-121.
- J. Van Landuyt, R. De Ridder, R. Gevers & S. Amelinckx (1970). "Diffraction Effects Due to Shear Structures: A New Method for Determining the Shear Vector", *Mat. Res. Bull.* **5**, 353-362.
- J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo & S. Amelinckx (1985). "Electron Microscopy and Diffraction of Modulated Structures", *Pure & Appl. Chem.* **57**, 1373-1382.
- P. Lavela, J. Morales, J.L. Tirado, (1994). "Thermodynamic and Kinetic Properties of Lithium Insertion into Titanium Misfit Layer Sulfides", *J. Mater. Chem.* **4**, 1413-1417.
- Q. Lin, C.L. Heideman, N. Nguyen, P. Zschack, C. Chiritescu, D.G. Cahill & D.C. Johnson (2008). "Designed Synthesis of Families of Misfit-Layered Compounds", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2382–2385.
- Q. Lin, M. Smeller, C.L. Heideman, P. Zschack, M. Koyano, M.D. Anderson, R. Kykyneshi, D.A. Keszler, I.M. Anderson, and D.C. Johnson, (2010) "Rational Synthesis and Characterization of a New Family of Low Thermal Conductivity Misfit Layer Compounds $[(\text{PbSe})_{0.99}]_m(\text{WSe}_2)_n$ " *Chem. Mater.*, **22**, 1002-1009.
- H. Lind & S. Lidin (2003). "A General Structure Model for Bi-Se Phases Using a Superspace Formalism", *Solid State Sciences* **5**, 47-57.

- G. Madariaga Y F. J. Zúñiga (1995). “Fases Moduladas Inconmensurables: Estructura Y Propiedades”, En *Cristalografía*, Colección Nuevas Tendencias, Vol. **26**, 333-353, Coord. F. Hernández-Cano, C. Foces-Foces Y M. Martínez-Ripoll.
- A. Magnéli (1953). “Structures of the ReO_3 -Type with Recurrent Dislocations of Atoms: ‘Homologous Series’ of Molybdenum and Tungsten Oxides”, *Acta Cryst.* **6**, 495-500.
- E. Makovicky & B. G. Hyde (1981). “Non-Commensurate (Misfit) Layer Structures”, *Struct. Bonding* **46**, 101-175.
- E. Makovicky & B. G. Hyde (1992). “Incommensurate, Two Layer Structures with Complex Crystal Chemistry: Minerals and Related Synthetics”, *Mater. Sci. Forum* **100&101**, 1-100.
- E. Makovicky (1997). ” Modular crystal chemistry of sulphosalts and other complex sulfides” en: S. Merlino, Editor. (1997) “Modular aspects of minerals”. EMU Notes in Mineralogy. Eotvos University Press, Budapest, 237-271.
- E. Makovicky, V. Petříček, M. Dušek & D. Topa (2008). “Crystal Structure of a Synthetic Tin-Selenium Representative of the Cylindrite Structure Type”, *Am. Mineral.* **93**, 1787-1798.
- A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, J. Hejtmanek, (2000). “Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, *Phys. Rev. B*, **62**, 166-175.
- K. Matsuura, T. Wada, N. Suzuki, T. Nakamizo, S. Ikegawa, H. Yamauchi & S. Tanaka (1990). “Structure, and Electrical and Magnetic Properties of Nonsuperconducting BiVS_3 and BiNbS_3 ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L473-L476.
- J.D.C. McConnell (1983). “A Review of Structural Resonance and the Nature of Long-Range Interactions in Modulated Mineral Structures”, *Am. Mineralogist* **68**, 1-10.
- J.D.C. McConnell (1991). “Incommensurate Structures”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **334**, 425-437.
- A. Meerschaut, Ed. (1992). “Incommensurate Sandwiched Layered Compounds”, *Mater. Sci. Forum* **100&101**, Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland.
- A. Meerschaut & C. Deudon (2001). “Crystal Structure Studies of the $3\text{R-Nb}_{1.09}\text{S}_2$ and the 2h-NbSe_2 Compounds: Correlation Between Nonstoichiometry and Stacking Type (= Polytypism)”, *Mat. Res. Bull.* **36**, 1721-1727.
- A. Meerschaut, A. Lafond, L. M. Hoistad & J. Rouxel (1994). “Structure Determination and Magnetic Susceibility of $\text{Gd}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ”, *J. Solid State Chem.* **111**, 276-282.
- A. Meerschaut, R. Roesky, A. Lafond, C. Deudon, J. Rouxel (1995). “Misfit layered compounds: polytypism, multilayer stages, non-stoichiometry and electronic structure, self-misfitcompounds”, *J. Alloys Comp.*, **219**, 157-160.
- S. Merlino, Editor. (1997) “Modular aspects of minerals”. EMU Notes in Mineralogy. Eotvos University Press, Budapest.

- O. Milat, G. Van Tendeloo & S. Amelinckx (1992). "Selective Imaging of the "Substructures" in Incommensurately Modulated Intergrowth Crystal Structures", *Ultramicroscopy* **41**, 65-76.
- J. F. Mitchell & J. Burdett (1995). "Approaches to the Electronic Structure of Incommensurately Modulated Insulating Crystals", *J. Chem Phys.* **102**, 6762-6777.
- N. Morimoto (1978) "Incommensurate superstructures in transformation of minerals" *Recent Progress of Natural Sciences in Japan*, **3**, 183-206
- B. Morosin (1974). "Structure Refinement on NbS₂", *Acta Cryst.* **B30**, 551-552.
- A. Mroczek & M. G. Kanatzidis (2002). "Design in Solid State Chemistry Based on Phase Homologies: A_{1-x}Sn_{9-x}Bi_{11+x}Se₂₆ (A=K, Rb, Cs)—A New Member of the Grand Homologous Series A_m[M₆Se₈]_m[M_{5+n}Se_{9+n}] with M=Sn and Bi", *J. Solid State Chem.* **167**, 299-301.
- A. Nader, A. Briggs & Y. Gotoh (1997). "Superconductivity in the Misfit Layer Compounds (BiSe)_{1.10}(NbSe₂) and (BiS)_{1.11}(NbS₂)", *Solid State Commun.* **101**, 149-153.
- M. Nath y C. N. R. Rao (2002) "Nanotubes of the disulfides of groups 4 and 5 Metals" *Pure Appl. Chem.* **74**, 1545–1552,
- H. Nowotny (1970). "Crystal Chemistry of Transition Metal Defect Silicides and Related Compounds". in "*Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*"; Eds. L. Eyring, M. O'keeffe; North-Holland Publishing Company: Amsterdam; Pp 223-237.
- M. Onoda, H. Fukuoka & T. Saito (1993). "Diffuse Scattering From the Channel-Type Composite Crystals Pb_{1-p}Cr₂S_{4-p}, Sr_{1-p}Cr₂S_{4-p} and Ba_{1-p}Cr₂Se_{4-p} (p~0.3)" *Japanese Journal of Applied Physics Supplement* **32-3**, 423-424.
- Y. Oosawa, Y. Gotoh, & M. Onoda (1989). "Preparation and Characterization of BiM₂X₅ (M = Ti, Nb, Ta; X = S, Se), New Composite-Layered Chalcogenides", *Chem Lett.* 1563-1566.
- M. Oshikawa (2003). "Insulator, Conductor and Commensurability: A Topological Approach" *Phys. Rev. Lett.* **90**, 236401.
- L. C. Otero-Díaz, J. D. Fitzgerald, T. B. Williams & B. G. Hyde (1985). "On the Monoclinic Binary-Layer Compound 'LaCrS₃'" *Acta Cryst.* **B41**, 405-410.
- L. C. Otero Díaz, R. L. Withers, A. Gómez Herrero, T. R. Welberry & S. Schmid (1995). "A Tem and XRD Study of (BiS)_{1+δ}(Nb_{1+ε}S₂)_n Misfit Layer Structures", *J. Solid State Chem.* **115**, 274-282.
- C. Paorici & G. Attolini (2004). "Vapour Growth of Bulk Crystals by PVT and CVT" *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **48/49**, 2-41.
- J. M. Pérez-Mato & L. Elcoro (1995). "Cristales Aperiódicos: De las Estructuras Moduladas a los Cuasicristales", En *Cristalografía*, Colección Nuevas Tendencias, Vol. 26, 311-332, Coord. F. Hernández-Cano, C. Foces-Foces Y M. Martínez-Ripoll.

- J. M. Pérez-Mato, F. J. Zúñiga, G. Madariaga & A. López-Echarri, Eds. (1991). “*Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*” World Scientific.
- V. Petricek & I. Cisarova (1993). “The Modulated Structure of the Commensurate Misfit Layer Compound (BiSe)_{1.09}TaSe₂”, *Acta Cryst.* **B49**, 258-266.
- V. Petricek, K. Maly, P. Coppens, X. Bu, I. Cisarova & A. Frost-Jensen (1991). “The Description and Analysis of Composite Crystals”, *Acta Cryst.* **A47**, 210-216.
- V. Petricek, A. Van Der Lee, & M. Evain (1995). “On the use of crenel functions for occupationally modulated structures” *Acta Cryst.* **A51**, 529-535
- D. R. Powell & R. A. Jacobson (1981). “The Crystal Structure of 3-R Nb_{1.06}S₂”, *J. Solid State Chem.* **37**, 140-143.
- A. Putnis (1992). “Introduction to Mineral Sciences” Cambridge University Press. Cambridge.
- R. Pynn (1979). “Incommensurate Structures”, *Nature* **281**, 433-437
- A. D. Rae, S. Schmidt R. L. Withers, A. Gómez Herrero, & L. C. Otero-Díaz “The Misfit Layer Structure of (BiS)_{1.17}(NbS₂)₂”, Unpublished Results.
- C. N. R. Rao, M. Nath (2003). “Inorganic Nanotubes”, *Dalton Transactions*, 1-24.
- C. N. R. Rao & P. R. Pisharody (1976). “Transition Metal Sulfides”, *Prog. Solid St. Chem.* **10**, 207-270.
- C. N. R. Rao & J. M. Thomas (1985). “Intergrowth Structures: The Chemistry of Solid-Solid Interfaces”, *Acc. Chem. Research* **18**, 113-119.
- Y. Ren, A. Meetsma, V. Petricek, S. Van Smaalen & G. A. Wiegers (1995). “(3+2) Dimensional Superspace Approach to the Structure of the Incommensurate Intergrowth Compound (SbS)_{1.15}(TiS₂)”, *Acta Cryst.* **B51**, 275-287.
- Y. Ren, A. Meetsma, G. A. Wiegers & S. Van Smaalen (1996). “(3+2) Dimensional Superspace Approach to the Structure of the Stage-2 Misfit Layer Compound (SbS)_{1.15}(TiS₂)₂”, *Acta Cryst.* **B52**, 389-397.
- R. De Ridder, J. Van Landuyt & S. Amelinckx (1972). “Diffraction Effects Associated with Shear Structures and Related Structures”, *Phys. Stat. Sol. (A)* **9**, 551-565.
- F.E. Rohrer, H. Lind, L. Eriksson, A.K. Larsson, S. Lidin (2000). “On the Question of Commensurability – The Nowotny Chimney-Ladder Structures Revisited” *Z. Kristallogr.* **215**, 650-660.
- J. Rouxel, Ed. (1986). “*Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*”, D. Reidel Publ. Co.
- J. Rouxel, Y. Möelo, A. Lafond, F. J. Disalvo, A. Meerschaut, & R. Roesky (1994). “Role of Vacancies in Misfit Layered Compounds: The Case of the Gadolinium Chromium Sulfide Compound”, *Inorg. Chem.* **33**, 3358-3363.
- J. Rouxel, A. Meerschaut, G.A. Wiegers (1995) “Chalcogenide misfit layer compounds”, *J. Alloys Comp.* **229**, 144-157.

- P. G. Rustamov, T. K. Kurbanov, O. M. Aliev & I. P. Aliev (1983). "Synthesis and Some Properties of Compounds of the Type Ln_3CrC_6 and LnCr_3S_6 ", *Izv. Akad. Nauk. Sssr, Neorg. Mat.* **20**, 1919-1921.
- R. Sadanaga, Y. Takeuchi, N. Morimoto (1978). "Complex Structures of Minerals", *Recent Progress of Natural Sciences in Japan* **3**, 141-206.
- L. N. Salamanca-Oviedo, (1998) "*Síntesis y Determinación Microestructural de Fases con Estructura Laminar de No Concordancia en el Sistema Sb-Nb-Se*". Tesina de Grado de la UCM.
- L. N. Salamanca-Oviedo, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz (2000). "A TEM and XRD Study of the SbNbSe_3 Misfit Layer Structures", *Micron* **31**, 597-603.
- H. Satoh (1979). "Examination of stabilization of long period superlattices in alloys", *En Modulated Structures - 1979*, AIP Proceedings N° 53, 165-167, Eds. J. M. Cowley, J. B. Cohen, M. B. Salamon, B. J. Wuensch.
- S. Ščavničar (1960). "The Crystal Structure of Stibnite. A Redetermination of Atomic Positions", *Z. Kristallogr.* **114**, 85-97.
- H. Schafer (1964). "Chemical Transport Reactions" Academic Press, Inc., New York.
- R.D. Shannon (1976). "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
- T.M. Tritt, M.A. Subramanian (2006). "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View" *MRS Bulletin* **31** 188-194.
- T.M. Tritt, H. Böttner, L. Chen (2008). "Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion" *MRS Bulletin* **33** 366-368.
- S. Van Smaalen (1987). "Superspace-Group Description of Short-Period Commensurately Modulated Crystals" *Acta Cryst.* **A43**, 202-207.
- S. Van Smaalen (1991). "Symmetry of Composite Crystals", *Phys. Rev.* **B43**, 11330-11341.
- S. Van Smaalen (1992). "Superspace Description of Incommensurate Intergrowth Compounds and the Application to Inorganic Misfit Layer Compounds", *Mater. Sci. Forum* **100&101**, 173-222.
- S. Van Smaalen (1995). "Incommensurate Crystal Structures", *Cryst. Rev.* **4**, 79-102.
- S. Van Smaalen (2004) "An elementary introduction to superspace crystallography", *Z Kristallogr.* **219** 681-691.
- S. Van Smaalen (2007). "Incommensurate Crystallography", IUCr, Oxford University Press.
- J. V. Smith & W. L. Brown (1988). "Feldspar Minerals, Vol. 1: Crystal Structures, Physical, Chemical, and Microtextural Properties", Cap. 5, P. 77; 2nd Ed., Springer-Verlag.
- T. Takahashi, K. Ametani & O. Yamada (1974). "Synthesis and Some Properties of RCr_3S_6 Crystals (R = Y, Gd, Dy, Ho and Er)", *J. Cryst. Growth* **24-25**, 151-153.

- R. Tenne (2006). "Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Materials of Metal Dichalcogenide and Related Layered Compounds", En "*Nanomaterials Handbook*", Ed. Y. Gogotsi, CRC Press.
- J.B Thompson Jr. (1978) "Biopyriboles and polysomatic series", *Am. Mineral.*, **63**, 239-249.
- R. J. D. Tilley & R. P. Williams (1995a). "Perfect Planar Antiphase-Domain Structures: A Shift Lattice Interpretation", *Z. Kristallogr.* **210**, 81-87.
- R. J. D. Tilley & R. P. Williams (1995b). "Structures Containing Shift Lattice Distributed Planar Faults", *Acta Cryst. B* **51**, 758-767.
- G. Van Tendeloo, D. Van Dick, J. Van Landuyt & S. Amelinckx (1979). "The Application of Electron Microscopy and Electron Diffraction to Solid State Chemistry Problems", *J. Solid State Chem.* **27**, 55-70.
- D.R. Veblen (1991). "Polysomatism and polysomatic series: A review and applications", *Am. Mineral.* **76**, 801-826.
- E.Y. Vedmedenko (2007). "Competing Interactions and Patterns in Nanoworld" VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- G. Venkataraman, D. Sahoo, V. Balakrishnan (1989). "*Beyond the Crystalline State. An Emerging Perspective*", (Springer Series in Solid-State Sciences) Springer-Verlag.
- R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts & B. O'Quinn, (2001) "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit" *Nature* **413** 597.
- A. D. Wadsley (1963). "Nonstoichiometric Metal Oxides. Order and Disorder", *Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry Series* **39**, 23-36.
- A. D. Wadsley & S. Andersson (1970). "Crystallographic Shear, and the Niobium Oxides and Oxide Fluorides in the Composition Region MX_x , $2.4 < x < 2.7$ ", *Perspectives in Structural Chemistry* **3**, 1-58.
- T. Wagner, A. Schönleber (2009). "A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures" *Acta Cryst. B* **65**, 249-268.
- S. Wang, K.H. Kuo (1991). "Crystal Lattices and Crystal Chemistry of Cylindrite Group Minerals", *Acta Cryst. A* **47**, 281-292.
- S. Wang, P. Buseck (1992). "Cylindrite: The Relation Between Its Cylindrical Shape and Modulated Structure", *Am. Mineral.* **77**, 758-764.
- B. E. Warren (1990). "*X-Ray Diffraction*", Dover Publ., Inc.
- P. E. Werner (1969) "A Fortran program for least-squares refinement of crystal-structure cell dimensions" *Arkiv Kemi* **31**, 513-516.
- G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, S. Van Smaalen, J.L. de Boer, A. Meerschaut, P. Rabu and J. Rouxel (1990). "The Incommensurate Misfit Layer Structure of $(\text{PbS})_{1.14}\text{NbS}_2$, 'PbNbS_3 ' and $(\text{LaS})_{1.14}\text{NbS}_2$, 'LaNbS_3 ': an X-ray Diffraction Study", *Acta Cryst.* **B46**, 324-332.
- G. A. Wiegers & A. Meerschaut (1992). "Misfit Layer Compounds: $(\text{MS})_n\text{TS}_2$ ($\text{M}=\text{Sn, Pb, Bi, Rare Earth Metal}$; $\text{T}=\text{Nb, Ta, Ti, V, Cr}$; $1.08 < n < 1.23$) Structures and Physical Properties", *Materials Science Forum*, **100-101**, 101-172.

- G. A. Wiegers (1996). "Misfit Layer Compounds: Structures and Physical Properties", *Prog. Solid St. Chem.* **24**, 1-139.
- D.B. Williams and C.B. Carter (2009) "*Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*" 2nd edition, Springer.
- T.B. Williams & B.G. Hyde (1988a). "Electron Microscopy of Cyindrite and Franckeite", *Physics and Chemistry of Minerals* **15**, 521–544.
- T.B. Williams & B. G. Hyde (1988b). "Electron Diffraction Observations From Some So-Called 'LnMS₃' Layer Compounds Isostructural with 'LaCrS₃' and from Cannizzarite ~Pb₄₆Bi₅₄S₁₂₇". *Acta Cryst. B* **44**, 467-474.
- J. A. Wilson, F. J. Di Salvo & S. Mahajan (1975). "Charge-Density Waves and Superlattices in the Metallic Layered Transition Metal Dichalcogenides", *Adv. Phys.* **24**, 117-201.
- R. L. Withers (1989a). "Electron Diffraction and Modulated Structures", *Solid State Phenomena* **5**, 103-114.
- R. L. Withers (1989b). "The Characterization of Modulated Structures Via their Diffraction Patterns", *Prog. Crystal Growth and Charact.* **18**, 139-204.
- R. L. Withers, S. Schmidt & J. G. Thompson (1998). "Compositionally and/Or Displacively Flexible Systems and their Underlying Crystal Chemistry" *Prog. Solid St. Chem.* **26**, 1-96.
- R. L. Withers (2008). "Disorder": Structured Diffuse Scattering and Local Crystal Chemistry" *Advances in Imaging and Electron Physics.* **152**, 303-337.
- P. M. de Wolff (1974). "The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures" *Acta Cryst. A* **30**, 777-785.
- P. M. de Wolff (1977). "Symmetry Operations for Displacively Modulated Structures" *Acta Cryst. A* **33**, 493-497.
- K. Yada (1967). "Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscope", *Acta Cryst.* **23**, 704-707.
- K. Yada (1971). "Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High Resolution Electron Microscopy", *Acta Cryst. A* **27**, 659-664.
- K. Yada (1979). "Microstructure of Chrysotile and Antigorite by High-Resolution Electron Microscopy", *Can. Mineral.* **17**, 679-691.
- A. Yamamoto (1993). "Determination of Composite Crystal Structures and Superspace Groups", *Acta Cryst. A* **49**, 831–846.
- A. Yamamoto (1996). "Crystallography of Quasiperiodic Crystals", *Acta Cryst. A* **52**, 509–560.
- K. Yamana, K. Kihara & T. Matsumoto (1979). "Bismuth Tellurides: BiTe and Bi₄Te₃", *Acta Cryst. B* **35**, 147-149.
- H. Yamauchi, K. Sakai, T. Nagai, Y. Matsui, and M. Karppinen, (2006) "Parent of Misfit-Layered Cobalt Oxides [Sr₂O₂]_qCoO₂" *Chem. Mater.* **18** 155-158.

- W. Y. Zhou, A. Meetsma, J. L. De Boer & G. A. Wiegers (1992). “Characterization and Electrical Transport Properties of The Misfit Layer Compounds $(\text{BiSe})_{1.10}\text{NbSe}_2$ and $(\text{BiSe})_{1.09}\text{TaSe}_2$ ”, *Mat. Res. Bull.* **27**, 563-572. **27**

Publicaciones

1.A. Trabajos de esta Tesis publicados en revistas internacionales.

1. A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, A. W. S. Johnson and L. C. Otero-Díaz “Transmission electron microscopy study of $Y_{1-x}\square_xCr_2S_4$, $x \sim 1/3$ phase”, *Journal of Alloys and Compounds* **323-324** (2001) 86-90.
2. L.C. Otero-Díaz, R.L. Withers, A. Gómez-Herrero, T.R. Welberry, S. Schmid “A TEM and XRD Study of $(BiS)_{1+\delta}(Nb_{1+\epsilon}S_2)_n$ Misfit Layer Structures”, *Journal of Solid State Chemistry* **115** (1995) 274-282.
3. A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, S. Hansen, L.C. Otero-Díaz” Electron microscopy study of tubular crystals $(BiS)_{1+\delta}(NbS_2)_n$ ”, *Micron* **31** (2000) 587-595.
4. A.R. Landa-Cánovas, A. Gómez-Herrero, L.C. Otero-Díaz “Electron microscopy study of incommensurate modulated structures in misfit ternary chalcogenides”, *Micron* **32** (2001) 481-495.
5. A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz “Tem Study of the $(SbS)_{1+\delta}(NbS_2)_n$, ($n = 1, 2, 3$; $\delta = 1.14, 1.20$) Phases Presenting Misfit Layer Structure” *Enviado para publicación*.

2.A. Trabajos de esta Tesis publicados como “Proceedings” en Congresos Internacionales de Microscopia Electrónica.

1. A. Gómez Herrero, R.L. Withers and L.C. Otero Díaz “A TEM Study of $BiNb_2S_5$ Phase with Misfit Layer Structure” Presentación oral, 13th *International Congress on Electron Microscopy, París, Francia* (1994), *Electron Microscopy*, 1995, Vol. 2B, *Applications in Materials Sciences*, pp. 893-894.
2. A.D. Rae, S. Schmid, R.L. Withers, A. Gómez-Herrero, L.C. Otero-Díaz “The Commensurate Misfit Layer Structure of $(BiS)_{1.167}(NbS_2)_2$ ” *Crystal XIX, the Nineteenth Meeting of the Society of Crystallographers in Australia*. (1995) TAM1.3.
3. A. Gómez Herrero, A.R. Landa Cánovas, R.L. Withers and L.C. Otero Díaz “A TEM Study of the $(SbS)_{1+\delta}(Nb_{1+\epsilon}S_2)_n$ Phases with Misfit Layer Structures” Presentación oral, *XI European Congress on Microscopy, Dublín, Irlanda* (1996), *Proceedings EUREM-11*, 1996, Vol. 2, pp. 117-118.

4. A. Gómez Herrero, A.R. Landa Cánovas y L.C. Otero Díaz "TEM Study of Columnar Misfit Phase $\text{Pb}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ " Presentación oral, *Crystal XX Queenstown, New Zealand* (1997).
 5. A. Gómez Herrero, A.R. Landa Cánovas, S. Hansen y L.C. Otero Díaz "TEM Study of Tubular Crystals in the System Bi-Nb-S" Presentación oral, *14th International Congress on Electron Microscopy, Cancún, Méjico* (1998), *Electron Microscopy*, 1998, Vol. III, *Materials Science*, pp. 13-14.
 6. A. Gómez Herrero, A.R. Landa Cánovas and L.C. Otero Díaz "Composite Incommensurate Phases in Pb-Cr-S (I)" Póster, *XII European Congress on Microscopy, Brno, Czech Republic* (2000), *Proceedings EUREM-12*, 2000, Vol. II, pp. 503-504.
- 3.A. Trabajos relacionados con esta Tesis publicados en revistas internacionales.
1. L.N. Salamanca Oviedo, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa Cánovas, L.C. Otero-Díaz "A TEM and XRD study of the SbNbSe_3 misfit layer structures", *Micron* **31** (2000) 597-603.
 2. R.L. Withers, L.C. Otero-Díaz, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, A. Prodan, Herman J.P. van Midden, Lasse Norén, "Compositionally modulated Fermi surfaces, structured diffuse scattering and ternary derivatives of 1T-TaS_2 ", *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 3159-3168.
 3. M. Kars, A. Gómez-Herrero, A. Rebbah, L.C. Otero-Díaz " Ge_xNbSe_2 and Ge_xNbS_2 intercalation compounds", *Materials Research Bulletin* **44** (2009) 1601-1607.
 4. M. Kars, D.C. Fredrickson, A. Gómez-Herrero, S. Lidin, A. Rebbah, L.C. Otero-Díaz, "Structural study by X-ray diffraction and transmission electron microscopy of the misfit compound $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{Nb}_{1.036}\text{S}_2)_2$ ", *Materials Research Bulletin* **45** (2010) 982-988.

